

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA

RENATA DONINI KUHN

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO
RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA NEGRA (*Acacia mearnsii De Wild*)**

Bagé

2022

RENATA DONINI KUHN

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO
RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA NEGRA (*Acacia mearnsii De Wild*)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Coorientadora: Prof^{ta}. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa

Bagé

2022

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

K281a Kuhn, Renata Donini

Adsorção de Diclofenaco Sódico por Carvão Ativado Obtido do
Resíduo da Casca da Acácia Negra (Acacia mearnsii De Wild) /
Renata Donini Kuhn.

74 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2022.

"Orientação: André Ricardo Felkl de Almeida".

1. Poluentes emergentes. 2. Anti-Inflamatório. 3. Carvão
ativado. 4. Fármacos. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

RENATA DONINI KUHN

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO RESÍDUO DA
CASCA DA ACÁCIA NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 19 de agosto de 2022.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
Orientador
(UNIPAMPA)

Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa
Coorientadora

(UNIPAMPA)

MSc. Alaor Valério Filho

(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/08/2022, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/08/2022, às 14:38, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ALAOR VALERIO FILHO, Usuário Externo**, em 24/08/2022, às 10:32, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso=0, informando o código verificador **0899096** e o código CRC **BF2B8410**.

Referência: Processo nº 23100.016182/2022-21 SEI nº 0899096

Dedico este trabalho aos meus queridos pais,
Adriana Donini Kuhn e Lauriston Kuhn, que
não mediram esforços para que eu pudesse
chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pelas oportunidades colocadas em meu caminho e por se fazer presente em todos os momentos difíceis, mas superados, graças a sua presença.

Aos meus pais, Adriana Donini Kuhn e Lauriston Kuhn por todo suporte, amor, compreensão, e por serem a minha base durante esta trajetória. Agradeço por serem meus exemplos de responsabilidade, respeito, humildade e tudo aquilo que contribuiu para quem eu sou hoje. E principalmente por não me deixarem desistir em nenhum momento. Sem eles nada disso seria possível.

A minha irmã Karen Donini Kuhn por todo suporte, amor, compreensão e por sempre acreditar no meu potencial durante esses anos.

Ao meu orientador professor André Ricardo Felkl de Almeida e minha coorientadora professora Gabriela Silveira da Rosa, pela oportunidade, incentivo, pelo tempo e paciência a mim dedicados e pelos saberes compartilhados no percurso de elaboração deste trabalho que foram essenciais para a conquista deste resultado.

Ao meu amor, Maurício Schweizer, por ser meu grande amigo e companheiro de todas as horas. Por toda paciência, carinho, e por todas as palavras de motivação que me ajudaram a seguir em frente. Sou grata por todo apoio emocional, tão importante nesta etapa da minha vida. Obrigada por me inspirar a cada dia ser alguém melhor.

Gostaria de agradecer a todos os amigos que tenho de longa data, outros que conheci durante esta fase, mas todos sempre me incentivaram a prosseguir e a nunca desistir, obrigada por estarem presente nos momentos de angústias e alegrias. Em especial às minhas amigas e futuras colegas de profissão Gabriela Minho, Gabriella Lucena, Katarine Martins e Diulen Vargas, agradeço por todo apoio, carinho, companheirismo e momentos de descontração. Agradeço por terem tornado essa jornada mais leve. Agradeço também à Daniela Leon, pela amizade que criamos e pela imensa ajuda na parte prática deste trabalho.

A todos vocês e outros mais que de forma tão valiosa foram primordiais na consecução de todo esse processo, meu muito obrigado.

“Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido”.

Marie Curie

RESUMO

Nos últimos anos, a frequência de contaminantes emergentes encontrados em matrizes aquáticas tem se tornado um grande problema ambiental, pois seus efeitos a longo prazo são desconhecidos. Os poluentes emergentes são entendidos como fármacos, hormônios, esteroides, pesticidas e resíduos industriais. Isso inclui o diclofenaco sódico, um medicamento anti-inflamatório não esteroideal utilizado para aliviar dores e inflamações. Este composto é classificado como um desregulador endócrino devido à sua capacidade de interferir no desempenho normal desse sistema. O descarte inadequado desses medicamentos merece atenção. As estações de tratamento de água são compostas por uma série de operações unitárias, que tem por objetivo tornar a água potável. Nesse caso, a água passa por processos físico-químicos como a coagulação, floculação, decantação e filtração, além de processos de desinfecção, que por sua vez, objetivam a eliminação de quaisquer organismos vivos presentes na água que possam ser prejudiciais ao ser humano. No entanto, essa metodologia, não garante a remoção eficaz de fármacos passíveis de estarem presentes nesse meio. Em vista disso, o processo de adsorção apresenta-se como uma alternativa eficiente e de fácil operação, capaz de minimizar os impactos ambientais. Esta operação unitária consiste na separação e purificação de misturas químicas, onde ocorre a transferência de fases, na qual o adsorvato adere-se a uma superfície sólida, que recebe o nome de adsorvente. Pesquisas buscam o desenvolvimento de novos materiais, que possam substituir os adsorventes comerciais. O resíduo gerado pela extração do tanino da casca da acácia mostra-se como uma alternativa, já que estudos recentes constataram uma eficácia de adsorção superior ao carvão ativado comercial para determinados adsorvatos, como por exemplo a nimesulida, e na etapa de branqueamento do óleo de arroz. A acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) é plantada comercialmente no Rio Grande do Sul, onde uma de suas principais aplicabilidades é a utilização de sua casca como matéria-prima na fabricação de tanino, que por sua vez é largamente utilizado na indústria coureira. Em vista disso, o objetivo do presente trabalho de conclusão de curso foi estudar a adsorção do DCF utilizando carvão ativado produzido a partir do resíduo gerado da extração de tanino da casca de acácia negra. Para isso, foram realizados ensaios de cinética e isotermas de adsorção. O material apresentou eficiência de remoção igual a 94%, considerada satisfatória. Os estudos de cinética demonstraram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo segunda ordem. Em relação aos ensaios de isotermas, o modelo que melhor descreveu os experimentos foi o de Langmuir, cujo $q_{m\acute{a}x}$ obtido foi de aproximadamente 609 mg g⁻¹.

Palavras-chave: Poluentes emergentes. Anti-inflamatório. Carvão ativado. Fármacos.

ABSTRACT

In the last years the frequency of emerging contaminants found in aquatic matrices has become a big ambiental problem, because your effects in the long run are unknown. The emerging pollutants are understood as pharmaceuticals, hormones, steroids, pesticides and industrial waste. This includes the sodium diclofenac, an anti-inflammatory drug non steroid used to relieve pain and inflammation. This compound are classified how endocrine disruptor due to its capacity to interfere in the normal performance of this system. The incorrect discard of this pharmaceuticals deserves attention. The tratament stations of water are composed of a series of unitary operations, which aims turn the potable water. In this case, the water pass by physical chemical processes like coagulation, flocculation, decantation anf filtration, in addiction to disinfection processes, which in turn, aim at eliminating of any living organisms presente in the water that can be harmful to humans. Nonetheless, this metodology does not guarantee the effective removal of the pharmaceuticals liable to are presentes in this environment. In view of this, the adsorption process presentes itself as an efficient alternative and easy operation, able to minimize the environment impacts. This unitary operation consist in the separation and purification of Chemical mixtures, where occurs the transference of phases, in which the adsorbate clings to a solid surface, which get the name of adsorbent. Researches seeks to develop new materials that can replace the comercial adsorbents. The residue generated by the extration of tannin from the bark of the black wattle appears has an alternative, since recent studies have found an adsorption efficiency superior to commercial activated carbon for determined adsorbates, for exemple the nimesulide, and in the rice oil bleaching step. The black wattle (*Acacia mearnsii De Wild*) is planted commecially in the Rio Grande do Sul, where one of its main applications is in the use of its bark as raw material in the manufacture of tannin, which in turn is widely used in the leather industry. In view of this, the objective of the present work was study the adsorption of sodium diclofenac using the activated carbon producing from the waste generated from the tannin extraction of the black wattle bark. For that, kinectics and adsorption isotherms tests were performed. The material presentes removal efficiency of 94%, considered satisfatoty The kinectics studies demonstrated that model that best fitted the experimental data was the pseudo second order. In relation to isotherm fittings, the model that best described the experimets was that of Langmuir, whose $q_{m\acute{a}x}$ obtined was approximately 609 mg g⁻¹.

Keywords: Emerging pollutants. Anti-inflammatory. Activated carbon. Pharmaceuticals.

LISTA DE FIGURAS DO TCC

Figura 1 – Possíveis rotas e o destino de medicamentos no meio ambiente.....	26
Figura 2 – Estrutura molecular do Diclofenaco Sódico.....	28
Figura 3 -Mecanismo proposto para adsorção de contaminantes orgânicos.....	30
Figura 4 – Seção transversal de um adsorvente hipotético mostrando os diferentes tipos de poros.....	34
Figura 5 – Etapas da Adsorção.....	36
Figura 6 – Os seis tipos de isotermas de adsorção.....	39
Figura 7 – Acacia mearnsii De Wild.....	42
Figura 8 – Distribuição de área de acácia negra por município no Rio Grande do Sul.....	43

LISTA DE FIGURAS DO ARTIGO CIENTÍFICO

Figura 1 – Curva de calibração DCF.....	51
Figura 2 – Resultados da capacidade de adsorção em função do tempo.....	52
Figura 3 – Resultados da remoção de DCF para a isoterma de adsorção.....	54
Figura 4 – Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio.....	55

LISTA DE QUADROS DO TCC

Quadro 1 – Estudos que detectaram a presença de diclofenaco sódico em matrizes aquáticas.....	28
Quadro 2 – Pesquisas sobre adsorção de compostos farmacológicos.....	32
Quadro 3 – Pesquisas sobre produção de carvão ativado utilizando materiais não convencionais.....	35
Quadro 4 – Modelos cinéticos de adsorção.....	37
Quadro 5 – Principais tipos de modelos de isotermas de adsorção.....	40
Quadro 6 – Pesquisas que desenvolveram carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia negra.....	41

LISTA DE TABELAS DO ARTIGO CIENTÍFICO

Tabela 1 – Características do carvão ativado proveniente do resíduo da casca da acácia negra.....	48
Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de cinética.....	52
Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Freundlich.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS DO TCC

AINE – Anti-inflamatório não esteroideal

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

PIE – *Phamaceutical Products in the Envirnonment*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS DO ARTIGO CIENTÍFICO

ANOVA – Análise de Variância

DCF – Diclofenaco sódico

PPO – Pseudo primeira ordem

PSO – Pseudo segunda ordem

pH – Potencial de hidrogênio

SETA – Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda.

UV – Radiação ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS DO TCC

- C – Constante de taxa de difusão intrapartícula, em mg g^{-1}
- C_e – Concentração no equilíbrio, em mg L^{-1}
- k_1 – Constante cinética de pseudo primeira ordem, em min^{-1}
- k_2 – Constante cinética de pseudo segunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
- k_F – Constante de Freundlich, em $(\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
- k_{in} – Constante de taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula, em $\text{mg L}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$
- k_L – Constante de Langmuir no equilíbrio, em L mg^{-1}
- k_R – Constante de Redlich – Peterson, em L mg^{-1}
- k_S – Constante de equilíbrio, em L mg^{-1}
- n – Constante da isoterma de Freundlich
- Q_0 – Capacidade máxima de saturação na temperatura da isoterma, em mg g^{-1}
- q_1 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo primeira ordem, em mg g^{-1}
- q_2 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo segunda ordem, em mg g^{-1}
- q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg g^{-1}
- $q_{máx}$ – Quantidade máxima adsorvida, em mg g^{-1}
- q_t – Quantidade adsorvida no tempo t , em mg g^{-1}
- t – Tempo, em min
- α_r – Constante de Redlich-Peterson, em L mg^{-1}
- β_r – Expoente de 1 a 0
- γ – Parâmetro de heterogeneidade de Sips

LISTA DE SÍMBOLOS DO ARTIGO CIENTÍFICO

- C_0 – Concentração inicial, em mg L^{-1}
- C_e – Concentração no equilíbrio, em mg L^{-1}
- C_f – concentração final, em mg L^{-1}
- C_F – Carbono fixo, em %
- C_z – Teor de cinzas, em %
- d_p – Diâmetro da partícula, em μm
- $F(faj, ep)$ – Teste F com graus de liberdade para a falta de ajuste e o erro puro
- $F(R, r)$ – Teste F com graus de liberdade para a regressão e os resíduos
- k_F – Constante de Freundlich, em L mg^{-1}
- k_L – Constante de taxa de adsorção do modelo de Langmuir, em L mg^{-1}
- k_R – Constante de Redlich-Peterson, em L mg^{-1}
- k_S – Constante de Sips no equilíbrio, em L mg^{-1}
- k_1 – Constante cinética de pseudo primeira ordem, em min^{-1}
- k_2 – Constante cinética de pseudo segunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
- m_{ad} – quantidade de adsorvente, em g
- MQ_{faj}/MQ_{ep} – Razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro
- MQR/MQ_r – Razão entre a média quadrática da regressão e dos resíduos
- M_v – Material volátil, em %
- n_F – Coeficiente de Freundlich
- n_S – Coeficiente de heterogeneidade de Sips
- nn – Número de observações experimentais
- NN – Número de parâmetros do ajuste
- Pp – Erro médio relativo
- q_e – Capacidade de adsorção, em mg g^{-1}
- q_{exp} – Capacidade de adsorção experimental, em mg g^{-1}
- $q_{m\acute{a}x}$ – Quantidade máxima adsorvida, em mg g^{-1}
- q_{pred} – Capacidade de adsorção predita pelo modelo, mg g^{-1}
- q_t – Quantidade adsorvida no tempo t, em mg g^{-1}
- R – Eficiência de remoção, em %
- R_L – Fator de separação Langmuir
- S – Área superficial específica, em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
- t – Tempo, em min

U_{bu} – Umidade, em %

V – Volume, em L

α_r – Constante de Redlich-Peterson, em $L \text{ mg}^{-1}$

β_r – Expoente de 1 a 0

ε – Porosidade do leito

ρ_r – Densidade real, em g cm^{-3}

ρ_b – Densidade bulk g cm^{-3}

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 Objetivo Geral	24
2.2 Objetivos Específicos.....	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Fármacos e o meio ambiente.....	25
3.2 Operação Unitária de Adsorção.....	29
3.2.1 Adsorção de fármacos	31
3.2.2 Materiais Adsorventes.....	33
3.2.3 Cinética de adsorção.....	36
3.2.4 Isotermas de adsorção	38
3.3 Estado da arte para o carvão ativado a partir do resíduo da extração de tanino da casca de Acácia Negra	40
3.4 Acácia Negra (<i>Acacia mearnsii De Wild</i>)	42
4 ARTIGO CIENTÍFICO.....	45
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A ocorrência crescente da presença de fármacos no meio ambiente é de grande preocupação ambiental e com a saúde humana. Esses compostos quando presentes na natureza são capazes de comprometer a qualidade dos recursos hídricos, interferindo na biodiversidade e qualidade da água, assim como no comprometimento das águas de consumo (TORRES et al., 2012). Sabe-se que após ingeridos, esses compostos são excretados de forma inalterada, ou como metabólitos. A presença de fármacos no meio ambiente pode ser devido ao fato de que as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) não são capazes de removê-los de forma eficaz, fazendo com que essa água alcance os corpos hídricos via lançamento do efluente tratado no corpo d'água (TREMÉA et al., 2019, KÖCK-SCHULMEYER et al., 2010).

Diversos estudos relatam a presença de diferentes compostos farmacológicos em corpos hídricos no mundo todo, inclusive no Brasil. Além da presença de fármacos em águas residuais devido a excreção desses medicamentos, fatores como o descarte inadequado de medicamentos vencidos ou deteriorados, que são destinados a aterros e lixões e o descarte em pias e vasos sanitários, potencializam a contaminação de solos e corpos hídricos. Essa contaminação oferece riscos à saúde humana e aos animais (ZAPPAROLI; DA CAMARA; BECK, 2011). A legislação ainda é insipiente com relação à contaminação dos recursos hídricos devido à presença de fármacos, que também são classificados como contaminantes emergentes.

Nesse sentido, alguns fármacos específicos merecem atenção especial, uma vez que são extremamente prejudiciais para a saúde. Entre eles tem-se o diclofenaco sódico, um anti-inflamatório não esteroideal utilizado para tratar dor e inflamação. Disponível em 120 países, e estando entre os 30 principais medicamentos prescritos nos Estados Unidos, o diclofenaco sódico é um dos anti-inflamatórios mais utilizados no mundo, sendo assim, acaba por ser também um dos fármacos com mais ocorrência no meio ambiente.

Em vista disso, tem-se buscado técnicas alternativas que complementem os métodos de tratamento já utilizadas nas ETAs para a remoção desses micropoluentes. Entre elas, surge a adsorção, que se destaca por apresentar alto grau de purificação para contaminantes presentes em baixas concentrações (DEMBOGURSKI, 2019).

A adsorção consiste em um processo de transferência de massa, onde o adsorvato, adere e fica retido à superfície do sólido adsorvente. Essa interação pode ocorrer em diferentes interfaces, como líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido e sólido líquido. Esse processo encontra-se em crescimento na indústria, uma vez que é considerada uma notória técnica de separação e purificação de misturas (PERRY et al., 1984; FOUST et al., 1982). Nesse sentido,

as características do material adsorvente e do adsorvato, como a área superficial disponível, tamanho dos poros, estrutura das partículas e densidade da carga são de grande importância, já que estão intrinsecamente ligadas à eficácia da adsorção (ZANELLA, 2012). A adsorção em leito fixo pode ser utilizada tanto para processos industriais em larga escala, quanto a nível laboratorial para avaliar as variáveis envolvidas (GUTSCHE & HARTMANN, 1996). Já a adsorção em batelada é bastante utilizada para investigar fatores como o desempenho do material adsorvente diante de variações nas condições experimentais. Essas informações podem ser úteis na predição de um processo em leito fixo (GARCÍA-MATEOS et al., 2015). A adsorção em batelada é importante para determinar parâmetros como pH, tempo de contato e concentração do adsorvato. Além disso, a adsorção em batelada, através de equações específicas, propicia determinar as isotermas e a cinética do processo, parâmetros importantes para melhorar a eficiência e avaliar a viabilidade de sistemas de adsorção (RHEINHEIMER, 2016). Segundo McCabe *et al.* (1993), as isotermas possibilitam determinar o quão favorável a adsorção ocorre. Ao todo, existem seis tipos diferentes de isotermas que se relacionam com a porosidade do sólido. Cada modelo utiliza diferentes premissas, sendo as mais conhecidas, e utilizadas na literatura, as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips (FRAÇOIS, 2015).

Entre os materiais adsorventes existentes, destaca-se o carvão ativado. Esse material caracteriza-se por possuir uma boa área superficial e estrutura porosa resultante da ativação química ou física (SILVA, 2018). Atualmente, vem sendo buscada a obtenção de adsorventes não convencionais provenientes de matérias-primas originadas de resíduos urbanos ou industriais. Na literatura, é possível encontrar diversos exemplos desse segmento, como palha de azevém (COSTA et al., 2018), endocarpo de babaçu (DE MACÊDO, 2012), casca de banana (PROVENZI et al., 2020), endocarpo do coco do babaçu (SOUSA, 2018), caroço de açaí (DE SOUZA; TEIXEIRA; ALVES, 2016), resíduo de erva-mate (ARAUJO; GUIOTOKU, 2010), madeira de candeia (BORGES et al., 2015), casca da castanha do brasil (MOREIRA, 2021), e outros. Entre as opções de materiais não convencionais disponíveis para a produção de carvão ativado, os resíduos lignocelulósicos tem se apresentado como ótimas alternativas, como é o caso do resíduo da casca da acácia negra (SILVA, 2018).

A *Acacia mearnsii* De Wild. caracteriza-se por ser uma leguminosa arbórea que pode chegar a até 15 m de altura. Originada da Austrália, a acácia negra pode ser encontrada em planícies costeiras e topografias montanhosas. Seu nome faz referência a sua folhagem verde escura (BOLAND et al., 1989). Introduzida no Rio Grande do Sul em 1918, a espécie caracteriza-se por ser um importante segmento econômico do estado. A rentabilidade da acácia negra se deve principalmente à comercialização da casca e da madeira, sendo este o principal

propósito de seu plantio. A casca da acácia negra é utilizada para a fabricação de papel, chapas de aglomerados, lenha para queima, e na extração de tanino (SCHNEIDER et al., 1999). A extração de tanino gera a casca esgotada como subproduto (SILVA, 2020). Esse resíduo, em geral é consumido como biomassa combustível ou ainda na produção de adubo orgânico (FOELKEL, 2008). Além disso, o resíduo da casca da extração de tanino apresenta bom potencial de aproveitamento para a produção de adsorventes. Camargo (2021), produziu carvão ativado a partir desse resíduo, obtendo um material com área superficial de $204,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e obteve capacidade de variação de 27,75% do índice de peróxido, 19,80% de variação na acidez, 69,43% de variação de carotenóides, e 17,50% de variação de γ -orizanol para o branqueamento do óleo de arroz. Souza (2021), estudou a adsorção do fármaco nimesulida utilizando o adsorvente proveniente do resíduo da casca da acácia negra, obtendo capacidade máxima de adsorção de $518,20 \text{ mg g}^{-1}$. Além disso, mostrou-se superior ao carvão comercial quanto a capacidade de adsorção de nimesulida.

Dessa forma, a realização da presente pesquisa se justifica com intuito de avaliar o desempenho da utilização do carvão ativado obtido a partir do resíduo da casca da acácia negra proveniente da extração de tanino na adsorção do fármaco diclofenaco sódico em meio aquoso, possibilitando assim, a remoção desse contaminante classificado como emergente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção do fármaco diclofenaco sódico em meio aquoso pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado da casca da acácia negra proveniente do resíduo gerado pela extração de tanino.

2.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do fármaco estudado através da cinética de adsorção em carvão ativado;
2. Obter as isotermas de adsorção para o diclofenaco sódico e ajustar aos modelos de isotermas existentes;
3. Sintetizar os resultados obtidos em um artigo científico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fármacos e o meio ambiente

Entende-se por fármaco um conjunto de moléculas complexas que possuem diferentes propriedades físico-químicas e biológicas. São capazes atuar no combate de doenças e até mesmo ajudar no prolongamento da longevidade humana (DEMBOGURSKI, 2019). Os compostos farmacológicos são produzidos em larga escala, e possuem aplicações na medicina humana e veterinária (AMÉRICO et al., 2013).

Nos últimos anos, em decorrência do consumo progressivo de medicamentos pela população, cada vez mais, compostos farmacológicos vêm sendo encontrados em matrizes aquáticas, como águas naturais e estações de tratamento de água (AMÉRICO et al., 2013). O primeiro relato conhecido na literatura sobre a ocorrência de fármacos no meio ambiente data de 1976, onde foi encontrado ácido clofíbrico na concentração de 0,8 – 2 µg/L em água tratada nos EUA (GARRISON, 1977). Os fármacos presentes no ambiente são conhecidos como poluentes emergentes, essas substâncias são capazes de causar sérios danos à saúde humana, como câncer e infertilidade (SOARES; E SOUZA, 2019). O termo “poluentes emergentes” surge devido as características intrínsecas desse determinado grupo de contaminantes, tornando-os importantes no sentido ambiental, em consequência do seu uso crescente, e nível de contaminação. Além dos fármacos, existem diversas substâncias químicas que já são encontradas em efluentes urbanos e industriais, sendo considerados poluentes emergentes, como determinados pesticidas, hormônios sintéticos, retardantes de fogo, e ainda compostos perfluorados (FILHO; LUVIZZOTO-SANTOS; VIEIRA, 2007). Essas substâncias são consideradas um risco para o meio ambiente, uma vez que suas moléculas são bioativas e algumas delas contém características lipofílicas, apresentando uma baixa biodegradabilidade. Devido a essas propriedades, os fármacos compreendem um grande potencial para a bioacumulação (AMÉRICO et al., 2013). No entanto, a contaminação por poluentes emergentes, em sua maioria, ocorre em corpos hídricos, podendo provir de esgotos domésticos, nos quais os medicamentos são expelidos, ou ainda de efluentes industriais e hospitalares (BELISÁRIO et al., 2009).

As resoluções do CONAMA n° 357/2005 e n°430/2011 estabelecem condições e padrões para o lançamento de efluentes em matrizes hídricas, com o intuito de proteger os biomas aquáticos, porém em nenhum momento a categoria fármacos ou poluentes emergentes é mencionada (CONAMA, 2005; CONAMA 2011). A Agência Nacional de Vigilância

Sanitária (ANVISA), dispõe de regulamento técnico e normas para a destinação adequando de resíduos farmacológicos, entretanto, ainda não existem políticas estabelecidas de logística reversa (RHEINHEIMER, 2016).

Sabe-se que após ingeridos, os fármacos estão sujeitos a reações metabólicas, sendo excretados e frequentemente encontrados em esgoto doméstico. Nas ETEs essas substâncias podem ocorrer de três diferentes formas, podendo ser totalmente ou parcialmente biodegradáveis, ou ainda permanecer de forma inalterada. Outra possível rota de um fármaco no meio ambiente, é devido a utilização de esterco como fertilizantes, acarretando a contaminação dos solos. Além disso, a disposição inadequada de resíduos farmacêuticos industriais é outro agravante para a contaminação dos solos, e conseqüentemente a propagação dessas moléculas em águas subterrâneas (BILA; DEZOTTI, 2003). A Figura 1 apresenta as possíveis rotas e destinos dos fármacos quando dispostos no meio ambiente.

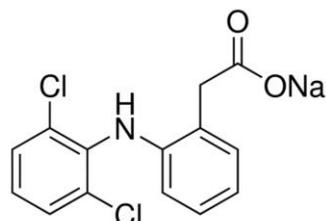
Figura 1 – Possíveis rotas e o destino de medicamentos no meio ambiente



Fonte: Adaptado de Heberer (2002)

Sabe-se que esses medicamentos não são completamente sintetizados pelo corpo humano, sendo excretados cerca de 50 a 90% desses compostos de forma inalterada (BAUTITZ, 2006). A contaminação ambiental por compostos farmacêuticos em matrizes aquáticas está se tornando um grande problema mundial, levando à área de estudo intitulada “PIE” que significa “*Pharmaceutical Products in the Environment*”, ou, na tradução livre, “*Produtos Farmacêuticos no Meio Ambiente*”. No âmbito farmacêutico, cada vez mais tem-se alcançado medicamentos com ingredientes ativos mais eficazes, estruturados a fim de aumentar a sua potência, biodisponibilidade e resistência a degradação. Devido isso, surgem diversos impactos negativos para a saúde humana. O mais grave deles relaciona-se com a contaminação por fármacos na água potável, ou seja, os desreguladores endócrinos (KHETAN; COLLINS, 2007). Dentro desta categoria, encontra-se o diclofenaco sódico, um medicamento anti-inflamatório não esteroideal utilizado no tratamento de dores e inflamações. Esse composto é classificado como um desregulador endócrino, já que é capaz de prejudicar o funcionamento natural desse sistema (ALVES; PACHECO; BERTOLINO, 2017). O diclofenaco encontra-se disponível em 120 países, e pode-se dizer que é o anti-inflamatório não esteroide (AINEs) mais utilizado no mundo, estando entre os 30 principais medicamentos prescritos nos Estados Unidos (AHMAD; IQBAL; MURTAZA, 2012). Os desreguladores endócrinos podem atuar em todas as partes do desempenho hormonal, como na produção de hormônios, biotransformação, ação hormonal, excreção e ainda na ligação aos receptores. Devido isso, são capazes de interferir nos mecanismos de retroalimentação e nas interconexões com os sistemas nervoso e imunológico, o que pode ocasionar reações adversas, desencadeando alteração da atividade celular (FILHO; LUVIZZOTO-SANTOS; VIEIRA, 2007). Sabe-se que quando administrado via oral, cerca de 65% do diclofenaco sódico é eliminado pela urina, desta taxa, de 5 a 15% sai de forma inalterada. Esta degradação inacabada que leva a presença desses compostos químicos em águas superficiais e água potável (DEMBOGURSKI, 2019). Sabe-se que entre os diversos poluentes emergentes, os anti-inflamatórios não esteroideais, especialmente o diclofenaco sódico, é o composto mais comumente detectado na natureza devido a sua alta taxa de consumo pela população. Foi comprovado que a exposição prolongada a este medicamento, pode levar a efeitos toxicológicos crônicos. Estudos mostram que existe a probabilidade de que alguns metabólitos do diclofenaco sejam ainda mais tóxicos do que composto original. Além disso, podem reagir com outros substratos orgânicos ou inorgânicos presentes na água e formar moléculas de maior toxicidade (CANTARELLA et al., 2019). A Figura 2 mostra a estrutura molecular do diclofenaco sódico.

Figura 2 – Estrutura molecular do Diclofenaco Sódico



Fonte: Sigma-Aldrich (2022)

Stumpf *et al.* (1990) detectaram a presença do diclofenaco com concentrações de 0,01 µg/l a 0,06 µg/l em águas superficiais na cidade do Rio de Janeiro, como o Rio Paraíba, um dos rios mais importantes para a produção de água potável do estado, e também no Rio Niterói. Concluíram ainda, que compostos investigados neste estudo provém principalmente da excreção humana. As estações de tratamento de água e esgoto não são eficazes na remoção de poluentes emergentes já que seu principal objetivo é a remoção da turbidez e torná-la potável. Portanto, os métodos utilizados nas ETAs são eficientes apenas na remoção de contaminantes clássicos, e ineficazes na retirada de fármacos, que ainda não possuem uma legislação específica (FILHO, 2015).

Diversos estudos detectaram a presença de diclofenaco em diferentes tipos de matrizes aquáticas, alguns deles podem ser constados no Quadro 1.

Quadro 1– Estudos que detectaram a presença de diclofenaco sódico em matrizes aquáticas

Matriz	Local	Concentração mg L⁻¹	Referência
Estação de tratamento de efluente	Alemanha	810	(TERNES, 1997)
Rios	Brasil	800	(STUMPF <i>et al.</i> , 1999)
Rios	Espanha	80 – 18740	(GINEBREDA <i>et al.</i> , 2010)
Águas residuais	Espanha	0 – 561	(ROSAL <i>et al.</i> , 2010)
Estação de tratamento de água	Espanha	3500	(BUENO <i>et al.</i> , 2011)
Estação de tratamento de efluente	Reino Unido	57 – 1161	(KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009)
Estação de tratamento de efluente	Reino Unido	< 20 – 2349	(ASHTON; HILTON; THOMAS, 2004)
Águas residuais	Itália	2500	(NADDEO <i>et al.</i> , 2009)
Água potável	Polonia	12.9 ± 3.1	(CABAN <i>et al.</i> , 2015)

Continua

Cont. Quadro1.

Rio	Brasil	120 – 8250	(AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2017)
Estação de tratamento de efluente	Brasil	2585000 – 5034000	(PRAZERES, 2017)

Fonte: Autora (2022)

Conforme Quadro 1, a presença de compostos farmacêuticos em águas residuais já foi objeto de diversos estudos em vários países. Alguns deles mostram que mesmo após o tratamento da água nas ETAs, ainda é possível encontrar essas substâncias presentes em águas de consumo (CABAN et al., 2015; PRIGOL, 2018).

A fim de garantir vários níveis de tratamento, as operações de purificação de água se dividem em etapas preliminares, primárias, secundárias e terciárias. Na etapa preliminar, são removidos grandes materiais sólidos que podem estar presentes na água. A etapa primária consiste na sedimentação, tratamento físico realizado para sedimentar as impurezas presentes. Na etapa secundária, produtos químicos são adicionados a água para eliminar quaisquer resquícios de matéria orgânica existente. Na etapa avançada ou terciária, é realizada uma combinação de operações adicionais para remover sólidos suspensos e outros resíduos que não foram removidos nas etapas anteriores (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2013).

As características não biodegradáveis de grande parte dos compostos farmacológicos, faz com que resistam aos tratamentos convencionais, ocasionando a presença dessas substâncias nas águas de consumo (ROSAL et al., 2010).

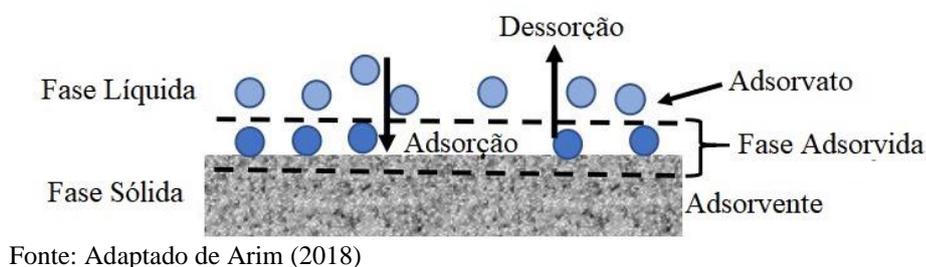
Em razão dessas peculiaridades, é necessária a introdução de um procedimento adicional que seja capaz de remover esses compostos de forma eficaz. A adsorção caracteriza-se por ser um processo simples e eficiente na remoção de diferentes tipos de poluentes orgânicos ou inorgânicos da água. Isso a torna, portanto, uma boa alternativa para o tratamento de água contaminada por compostos farmacológicos (HARO, 2017).

3.2 Operação Unitária de Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que consiste na transferência de partículas presentes em uma mistura, para a superfície de um material em fase sólida. O componente que adere ao material é denominado adsorvato, já o material que tem o soluto aderido à sua superfície através de forças físicas ou químicas é chamado de adsorvente. A fase fluída pode ser líquida ou gasosa.

Para completar a operação, as partículas adsorvidas devem ser extraídas do componente sólido. (FOUST, et al. 1982). A Figura 3 exemplifica como ocorre esse processo.

Figura 3 – Mecanismo proposto para adsorção de contaminantes orgânicos



Fonte: Adaptado de Arim (2018)

A adsorção pode ser física ou química. No processo de fisissorção estão envolvidas somente forças intermoleculares, de natureza fraca, como as forças de condensação ou repulsão de van de Waals. Já a quimissorção envolve a formação de ligações químicas entre as moléculas na fase fluida e a superfície do adsorvente. A adsorção física caracteriza-se ainda, por ser um fenômeno reversível, enquanto a adsorção química é em geral, de natureza irreversível (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção, existe uma força de atração responsável pela aderência das moléculas de um fluido ao adsorvente. A natureza do adsorvente e do adsorvato determinam a intensidade dessas forças. Muitas vezes essa força de atração é tão forte que todas as moléculas incidentes ficam presas ao sólido de modo que as moléculas fiquem retidas até a saturação total do adsorvente, ou até que as condições de superfície se alterem, como o pH, e as forças iônicas (SCHNEIDER, 2008). A adsorção pode ser amplamente utilizada para separar misturas em dois ou mais compostos valiosos (RUTHVEN, 1984).

Nos últimos anos o processo de adsorção mostra-se como uma alternativa eficaz para a remoção de diversos contaminantes emergentes, como os fármacos (NAM et al., 2014; WESTERHOFF et al., 2005). As propriedades físico-químicas dos adsorventes que determinam a eficiência da adsorção são a hidrofobicidade, os grupos funcionais de superfície, tamanho dos poros, área da superfície externa e composição química. Também se tem os parâmetros experimentais como o pH e temperatura (LONAPPAN et al., 2017). Para o adsorvato, as principais características que influenciam o processo são a massa molar e a solubilidade. Sabendo que o acesso aos poros do material adsorvente atua como limitante no processo, é o tamanho da molécula do adsorvato que vai determinar a capacidade de adsorção (HARO, 2017). Schneider (2008), afirma que quanto maior for a superfície por unidade de peso do material sólido, mais favorável torna-se o processo de adsorção.

Devido a contaminação química da água em consequência de um aumento na concentração de poluentes de características orgânicas e inorgânicas, instaurou-se uma busca por novos métodos de remoção desses contaminantes que são encontrados em meios aquosos e gasosos. Tais substâncias necessitam de um novo método de remoção, já que muitas vezes as técnicas habituais e já existentes como degradação biológica e tratamentos físico-químicos não são eficazes. Em função disso, a adsorção vem ganhando destaque nos últimos anos, mostrando-se eficiente no tratamento águas residuárias (NASCIMENTO et al., 2004).

Além da aplicação nas estações de tratamento de água, devido à capacidade satisfatória de remoção de determinados poluentes, a adsorção vem sendo aplicada em diversos segmentos, como: recuperação de vapores de solventes de interesse, branqueamento de soluções, recuperação de vitaminas, separação de gases, desodorização de efluentes e secagem de gases (SCHNEIDER, 2008).

Quando comparada a outros métodos convencionais de remoção de poluentes emergentes, a adsorção apresenta algumas vantagens, como: reutilização do material adsorvente, possível aplicabilidade para soluções com baixas concentrações e capacidade de adequar-se tanto para processos contínuos como também descontínuos (VALLADARES; PEREIRA; ANJOS, 2003).

3.2.1 Adsorção de fármacos

A presença de fármacos em efluentes é objeto de inúmeros estudos (PRIGOL, 2018; STUMPF et al., 1999; BILA; DEZOTTI, 2003; AMÉRICO et al., 2013; TAMBOSI, 2008). Sabe-se que os processos tradicionais implementados nas estações de tratamento de água não têm eficácia na remoção de poluentes emergentes, sendo necessária a realização de tratamentos específicos para tal. A adsorção é um método eficaz na remoção de fármacos (CHAYID; AHMED, 2015; FRANCO, 2018; FRÖHLICH, 2019; NAIRI et al., 2017). O material adsorvente mais comumente aplicado para este fim é o carvão ativado, cuja origem pode advir dos mais diversos materiais (PRIGOL, 2018). Porém, além do carvão ativado convencional, a busca progressiva pelo desenvolvimento sustentável possibilita que cada vez mais sejam utilizados materiais não convencionais para a elaboração de tecnologias limpas (CAMARGO, 2021).

Diversos autores como, Haro (2017), Júnior (2021), Franco (2018) e Medeiros (2021), já exploraram o emprego desses materiais como matéria prima na produção de adsorventes aplicados na remoção de fármacos. A maior parte das pesquisas aborda a adsorção de fármacos

em batelada, já que este tipo de ensaio permite explorar importantes aspectos envolvidos no processo. A obtenção de informações como a influência da concentração do adsorvato, tempo de contato, pH, são alguns deles. Além disso, os dados fornecidos pela adsorção em batelada permitem criar ajustes de modelos cinéticos, importantes para predizer a natureza do processo.

O Quadro 2 resume os diferentes resultados encontrados por pesquisadores, com adsorventes e condições experimentais distintas para a adsorção de diferentes fármacos.

Quadro 2– Pesquisas sobre adsorção de compostos farmacológicos

Fármaco	Adsorvente	Remoção (%)	Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)	Autor
Nimesulida	Carvão ativado do resíduo da casca de acácia negra / Carvão ativado comercial	98 / 42	518,20 / 313,21	(SOUZA et al., 2021)
Diclofenaco / Amoxicilina / Paracetamol	Carvão ativado comercial	65 / 27 / 90	1,2 / 0,55 / 1,7	(FRANCO, 2018)
Ampicilina / Atenolol / Paracetamol	Carvão ativado comercial	90 / 94 / 95	15,3 / ∞ / 51,7	(HARO, 2017)
Diclofenaco sódico	Carvão ativado a partir da casca de batata / Carvão ativado comercial	70 / 47	74 / 117	(RODRIGUES, 2015)
Nimesulida	Nanoestruturas de carbono	–	–	(JAURIS et al., 2015)
Nimesulida	Silica aerogel	80	0,1186	(CAPUTO; SCOGNAMIGLIO; DE MARCO, 2012)
Tetracilina	Óxido de grafeno	71,4	313	(GAO et al., 2012)
Diclofenaco sódico	Óxido de grafeno / Carvão ativado pulverizado / Carvão ativado granulado	97,59 ± 99,95 / 100 / 43,50	669,50 / 169,39 / 77,73	(MEDEIROS, 2021)

Continua

Cont. Quadro 2.

Diclofenaco sódico	Carvão ativado granulado	–	74,12	(JÚNIOR, 2021)
--------------------	--------------------------	---	-------	----------------

Fonte: Autora (2022)

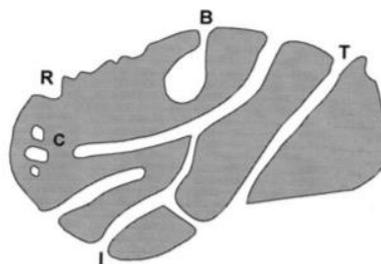
De acordo com o Quadro 2, o processo de adsorção é bastante estudado na remoção de compostos farmacêuticos. Isso se deve ao fato de que a adsorção, entre outras técnicas, é considerada superior devido à sua ampla aplicabilidade no controle de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes líquidos, além da simplicidade no processo. Visto isso, a adsorção mostra-se como uma boa alternativa para remoção de compostos farmacológicos das estações de tratamento de água (HARO, 2017; PEZOTI et al., 2016; SELLAOUI et al., 2017).

3.2.2 Materiais Adsorventes

Grande parte dos materiais adsorventes são extremamente porosos, em função disso, a adsorção ocorre primeiramente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da partícula. Devido ao tamanho desses poros, a área interna do material, é em geral, superior a área externa, chegando à magnitude de 2000 m²/g (MACCABE; SMITH; HARRIOT; 1993). Os materiais adsorventes comerciais são divididos em quatro grandes classes: zeólitas, alumina ativada, sílica gel e carvão ativado. Porém diversos resíduos e materiais naturais, surgem como alternativas possíveis no tratamento de esgotos e águas residuárias (FÉRIS, 2001). Possuindo um arranjo pouco cristalino, esses materiais são em sua maior parte amorfos e com estrutura porosa e irregular (HARO, 2017) .

A distribuição e volume dos poros são determinantes para sua capacidade de adsorção. O tamanho do poro é especificado como sua largura, podendo ser classificado como macro (>50), meso (2 – 5 nm) e microporos (<2nm). Para a adsorção, os meso e microporos possuem maior relevância (FRÖHLICH, 2019). A Figura 4 mostra a estrutura de um material adsorvente hipotético, enfatizando os diferentes tipos de poros existentes.

Figura 4 – Seção transversal de um adsorvente hipotético mostrando os diferentes tipos de poros



Fonte: Rouquerol et. al. (2014)

A Figura 4 mostra os diferentes tipos de poros possíveis, onde, I representa poros interconectados, C são poros fechados, R rugosidade, B são poros cegos, e por fim, T mostra poros através. (FRÖHLICH, 2019). Em geral, a fim de diminuir a resistência a transferência de massa, os carvões ativados utilizados na adsorção em fase líquida têm diâmetros maiores dos que os materiais utilizados para adsorção em fase gasosa (RUTHVEN, 1984).

Ruthven (1984), afirma que a busca pelo adsorvente adequado é o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de adsorção. O carvão ativado destaca-se devido a sua alta porosidade, estrutura dos poros controlável, termo estabilidade e propriedades ácido/base interessantes. Essas características tornam o carvão ativado eficiente na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meio aquoso. Além disso, existe a possibilidade de se obter carvão ativado oriundo de subprodutos (LARGITTE; PASQUIER, 2016). O aproveitamento de resíduos industriais para produção de materiais adsorventes não convencionais vem sendo largamente estudado (FÉRIS, 2001). Além do apelo ambiental, a aplicação de biomassa lignocelulósica para produção de carvão ativado ganhou importância mundial, já que para sua produção são utilizados resíduos sólidos gerados por atividades antrópicas, como por exemplo, resíduos provenientes da agricultura (bagaço de cana, palha etc.), assim como resíduos florestais como folhagem, cascas e galhos (FONSÊCA, 2020).

Para a obtenção do carvão ativado, é necessário a realização de duas etapas, a carbonização, conhecida como pirólise e a ativação. A pirólise é feita a altas temperaturas, que podem chegar a 700°C, porém com fornecimento insuficiente de oxigênio, isto para que não ocorra a combustão completa do carvão. A etapa seguinte, pode ser feita de maneira física ou química. A ativação física consiste na remoção de produtos formados na etapa da pirólise, possibilitando assim a abertura dos poros. Esse procedimento é realizado a partir de dióxido de carbono (CO₂) em altas temperaturas. Por outro lado, a ativação química exige a utilização de compostos como ácidos ou bases, que através da degradação e desidratação possibilitam a abertura de poros no carvão (FRANCO, 2018).

O Quadro 3 apresenta pesquisas que utilizaram materiais não convencionais para produção de carvão ativado, e suas respectivas aplicações.

Quadro 3 – Pesquisas sobre produção de carvão ativado utilizando materiais não convencionais

Matéria prima	Aplicação	Autor
Palha de aveia	Adsorção de azul de metileno.	(SILVA et al., 2018)
Serragem e pinha	Remoção de fenol em solução aquosa.	(FERNANDES, 2005)
Casca de eucalipto e bagaço de cana de açúcar	Remediação de compostos metálicos (Zn, Cd, Pb).	(ANTUNES; RAMOS; GOMES, 2014)
Casca de banana e bagaço de laranja	Remoção nitrogênio amoniacal e lixiviado de aterro sanitário.	(FEITOSA, 2019)
Casca de nozes	Adsorção de azul de metileno.	(COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015)
Talo de buriti	Adsorção do corante têxtil Amarelo FN-2R Cibacron em solução aquosa.	(ANDRADE, 2014)
Resíduo de coco verde	Adsorção do corante rodamina B.	(SILVA et al., 2017)
Bagaço de laranja	Remoção de tetraciclina em água residuária.	(CARVALHO et al., 2021)
Palha de milho	Adsorção de carbendazim.	(NASCIMENTO et al., 2019)

Fonte: Autora (2022)

O Quadro 3 mostra a variedade de materiais não convencionais que podem ser explorados para produção de carvão ativado. Percebe-se que esses materiais podem ser aplicados para remoção dos mais diversos compostos, como corantes (SILVA et al., 2017; ANDRADE, 2014; COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015), fungicidas (NASCIMENTO et al., 2019), fenol e lixiviado (FEITOSA, 2019), compostos metálicos (ANTUNES; RAMOS; GOMES, 2014), entre outros. Nota-se ainda que entre os materiais utilizados para produção de carvão ativado, os lignocelulósicos ganham destaque. Esse grupo de materiais, compreende os resíduos de origem vegetal, como cascas, bagaços, talos e folhas, que são ricos em compostos como celulose e lignina (MELO, 2015). Visto isso, é importante determinar a capacidade adsorptiva do material adsorvente em questão. Para isso, faz-se necessário a obtenção dos dados da adsorção no equilíbrio. Esses dados, chamados de isotermas de adsorção, possibilitam a compreensão de fatores como o mecanismo de adsorção,

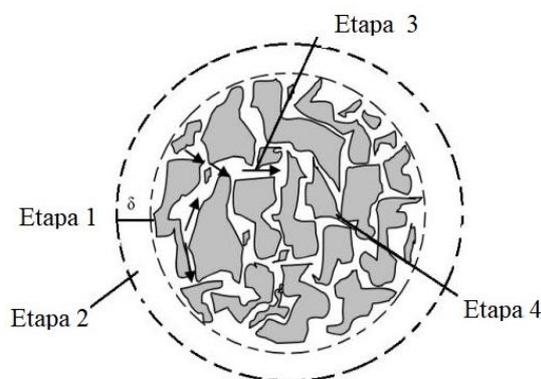
propriedades superficiais e outros fatores importantes para a compreensão do processo (VALLADARES; PEREIRA; ALVEZ, 1998).

3.2.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é responsável por conceder a eficiência de adsorção do soluto. Ademais, ela ainda fornece o tempo de contato necessário entre o material adsorvente e o adsorvato para que seja atingido o equilíbrio, possibilitando assim, a obtenção da velocidade com que o soluto é adsorvido (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005; FONSÊCA, 2020; HARO, 2017).

A adsorção pode ocorrer em quatro etapas, conforme elucidada a Figura 5 (ARIM, 2018). No primeiro momento, há a transferência de massa por convecção das partículas presentes na solução para a superfície do adsorvente. Na Segunda etapa, ocorre a difusão externa, onde a partícula é transferida para a superfície externa do material adsorvente. Na sequência, verifica-se a difusão interna do adsorbato para os sítios de sorção, e por fim, ocorre a própria adsorção.

Figura 5 - Etapas da Adsorção



Fonte: Adaptado de Arim (2018)

Os modelos cinéticos divergem entre si quanto a etapa limitante do processo, alguns baseiam-se no fato de que a adsorção é a etapa limitante, enquanto outros supõe que a difusão é que limita o processo. Visto isso, a verificação do modelo cinético possibilita elucidar o mecanismo de adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Determinar o modelo cinético de adsorção é importante, já que permite otimizar o mecanismo do processo e expressar a dependência das propriedades da superfície do adsorvente com os resultados da adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Sabe-se que o comportamento

cinético da adsorção inicia com uma taxa de remoção bastante alta nos tempos iniciais, diminuindo até chegar ao equilíbrio (FRÖHLICH, 2019).

Para que seja possível compreender o processo de adsorção, estão disponíveis modelos cinéticos que podem ser utilizados no ajuste dos dados experimentais obtidos no ensaio, com o objetivo de descrever o desempenho cinético da adsorção (FONSÊCA, 2020). Um resumo dos modelos cinéticos mais usuais na literatura pode ser visto no Quadro 4.

Quadro 4– Modelos cinéticos de adsorção

Modelo	Equação	Descrição	Autor
Pseudo primeira ordem	$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t))$	Supõe que o processo é reversível com equilíbrio estabelecido entre as fases.	(LAGERGREIN, 1898)
Pseudo segunda ordem	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)}$	Assume que a etapa limitante seja a adsorção química.	(HO; MCKAY, 1999)
Difusão	$q_t = k_{in} t^{\frac{1}{2}} + C$	Assume que a etapa limitante da difusão.	(WEBER; MORRIS; 1963)

Fonte: Autora (2022)

No Quadro 4, as variáveis q_1 e q_2 simbolizam a capacidade de adsorção no tempo t dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem respectivamente (mg g^{-1}), q_t representa capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}), t é o tempo em minutos, k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) as constantes cinéticas de PPO e PSO. Para o modelo de difusão, tem-se ainda as variáveis k_{in} e C , onde a primeira representa a constante de taxa de adsorção ($\text{mg L}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$), e a segunda é constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem costumam apresentar bons resultados na cinética de carvão ativado (SRIVASTAVA et al., 2006). Além disso, quando se trata de fármacos, os modelos mais usuais também são o de PPO e PSO (FONSÊCA, 2020). Diversos autores apontam que esses modelos se ajustam melhor as curvas cinéticas dos fármacos, indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante da velocidade de adsorção (HARO, 2017; CHAYID; AHMED, 2015; FRANCO, 2018). Isso ocorre porque esses modelos partem da hipótese de que a etapa limitante do processo é o transporte da partícula para a superfície por convecção (MATOS 2014). Os modelos de difusão, como o próprio nome sugere, assumem que a etapa limitante de adsorção é a difusão. Eles dividem-se em duas partes,

modelo de transferência externa e modelos de difusão interna (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

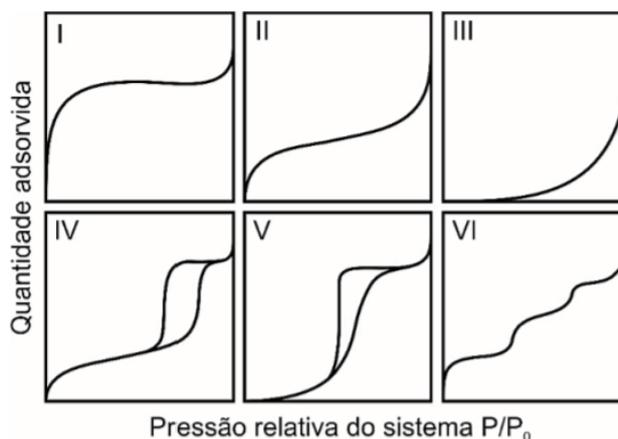
3.2.4 Isotermas de adsorção

Representando uma relação do equilíbrio entre a fração de material adsorvido e a quantidade remanescente na fase líquida a temperatura constante, as isotermas de adsorção possibilitam estimar de forma matemática a capacidade do adsorvente de adsorver as moléculas (HARO, 2017). Há muitos anos as isotermas de adsorção vêm sendo aplicadas para análises desse fenômeno. Ainda que não sejam capazes de esclarecer sobre os mecanismos químicos envolvidos, elas ajudam a descrever algumas características do processo (VINHAL-FREITAS et al., 2010). Para que se possa determinar a capacidade de adsorção de um determinado material, é primordial dispor das informações do processo no equilíbrio (TAMBOSI, 2008).

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis diferentes tipos. As isotermas do tipo I caracterizam-se por seus adsorventes microporosos, em que o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro da molécula de sorbato. Para esses adsorventes, existe um limite de saturação definido, que corresponde ao preenchimento completo dos microporos. Para os sistemas onde os efeitos de atração intermolecular são grandes, ocorre uma isoterma do tipo V. Nas isotermas do tipo IV, ocorre a formação de camadas superficiais, podendo ser em uma parede plana, ou na parede de um poro muito mais largo que o diâmetro molecular do sorbato. As isotermas do tipo II e III são observadas em adsorventes cujos poros ocorrem nos mais diversos tamanhos. Nessas isotermas, existe uma progressão contínua de aumento de carga de monocamada para adsorção em multicamada e depois para condensação capilar. O aumento da capacidade de adsorção em altas pressões ocorre em função da condensação capilar em poros de diâmetro crescente à medida que a pressão aumenta (RUTHVEN, 1984).

A ilustração dos tipos de isotermas supracitados, podem ser vistos na Figura 6.

Figura 6 – Os seis tipos das isotermas de adsorção



Fonte: Araújo (2018)

Através da obtenção das isotermas, pode-se verificar parâmetros como, a efetividade com que o adsorvente adsorverá o soluto, informações sobre a viabilidade econômica na purificação do fluido e, ainda, uma estimativa sobre a quantidade máxima de soluto que o adsorvente será capaz de remover. Encontram-se diversos modelos matemáticos de isotermas de adsorção na literatura (SCHNEIDER, 2008). Os modelos de isoterma Langmuir e Freundlich são os mais citados (SCHNEIDER, 2008). O modelo de Langmuir parte da suposição de que a adsorção ocorre em meio totalmente homogêneo. Por outro lado, Freundlich apresenta um modelo de isoterma para uma superfície altamente heterogênea, ambos são modelos de primeira ordem (OZKAYA, 2006). A isoterma de Sips é uma equação que combina os modelos de Langmuir e Freundlich. Proposta por Sips em 1948, essa isoterma contorna o problema da isoterma de Langmuir, que considera um sistema totalmente heterogêneo, e a questão da isoterma de Freundlich, que apresenta um aumento crescente da concentração de adsorbato. Para altas concentrações de adsorbato, a isoterma de Sips se reduz ao modelo de Langmuir, prevendo uma adsorção em monocamada. Enquanto para baixas concentrações a equação se reduz a isoterma de Freundlich (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de Redlich e Peterson é um modelo empírico, já que incorpora três parâmetros. Podendo ser empregada tanto para sistemas homogêneos como heterogêneos em uma ampla faixa de concentrações (WONG et al., 2008).

O Quadro 5 apresenta os principais modelos de isotermas.

Quadro 5– Principais tipos de modelos de isoterma de adsorção

Isoterma	Equação	Autor
Langmuir	$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + k_L C_e}$	(LANGMUIR, 1918)
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	(FREUNDLICH, 1906)
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma}$	(SIPS, 1948)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$	(WONG <i>et al.</i> , 2008)

Fonte: Autora (2022)

No Quadro 5, tem-se as variáveis q_e , representando a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_L simboliza a constante de Langmuir no equilíbrio relacionada com os sítios de adsorção (L mg^{-1}), C_e concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), k_F constante de Freundlich que mede a capacidade de adsorção ($\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), Q_0 capacidade máxima de saturação na temperatura da isoterma (mg g^{-1}), n constante de Freundlich que estima a intensidade de adsorção, $q_{m\acute{a}x}$ quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), k_S é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}), γ simboliza o parâmetro de heterogeneidade do sistema e k_R e α_R são constantes da isoterma de Redlich e Peterson (L mg^{-1}), C_e é a concentração de sorbato de fase líquida em equilíbrio e β é o expoente que está entre 0 e 1.

A isoterma de Langmuir funciona relativamente bem para adsorção de gases que são fracamente adsorvidos. Enquanto Freundlich, apresenta um bom desempenho para isotermas fortemente favoráveis, principalmente para adsorção em meios aquosos (MACCABE; SMITH; HARRIOT; 1993).

3.3 Estado da arte para o carvão ativado a partir do resíduo da extração de tanino da casca de Acácia Negra

O Brasil é responsável por gerar uma alta carga de resíduos de biomassa. Exemplos disso são os substratos oriundos da produção de açúcar e álcool, responsáveis por gerar altas quantidades de bagaço de cana de açúcar, tem-se também os resíduos provenientes da indústria madeireira, como cascas, serragens e outros rejeitos. A maior parte desses resíduos não são de interesse para a indústria, e acabam sendo descartados em lixões acarretando um problema ambiental. Outra fonte de rejeitos de biomassa existente, provém da extração de tanino da

Acacia mearnsii. A casca dessa espécie caracteriza-se por conter cerca de 20 a 40% de tanino, que quando removido, resulta em cerca de 70% de resíduo (SCHULTZ, 2016).

Nesse sentido, tem-se buscado por alternativas que visam o aproveitamento desses resíduos e propiciem ainda, benefícios para o meio ambiente. A produção de carvão ativado proveniente de matérias primas não convencionais tem sido objeto de estudo em diversas pesquisas (MACÊDO, 2012). Dentre os possíveis materiais já estudados para produção de carvão ativado, tem-se o obtido a partir da casca da acácia negra proveniente do resíduo da extração de tanino (LINHARES; MARCÍLIO; JUAREZ MELO, 2016). O Quadro 6, apresenta alguns desses estudos e suas respectivas aplicações.

Quadro 6 – Pesquisas que desenvolveram carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia negra

Aplicação	Área superficial específica (m² g⁻¹)	Capacidade de adsorção q_{máx} (mg g⁻¹)	Autor
Avaliar a diferença do carvão ativado com e sem ativação química.	906	–	(LINHARES; MARCÍLIO; JUAREZ MELO, 2016)
Remoção de compostos fenólicos em solução aquosa.	305,51	98,57	(LÜTKE, 2019)
Adsorção de Nimesulida em meio aquoso.	–	68	(SOUZA et al., 2021)
Adsorção de hormônios estrona, 17-βestradiol e 17-αetinilestradiol.	1500	235,2	(SCHULTZ, 2016)
Remoção de pesticidas	1259	–	(MATOS, 2014)
Branqueamento do óleo de arroz.	204,9	–	(CAMARGO, 2021)

Fonte: Autora (2022)

Os trabalhos reportam a adsorção em batelada, pois essa possibilita avaliar parâmetros importantes, como a cinética, equilíbrio de adsorção através da obtenção de isotermas e comportamento termodinâmico (LÜTKE, 2019). Nesses estudos, o resíduo da casca da acácia negra proveniente da extração de tanino mostrou-se como uma boa opção para a produção de carvão ativado, sendo eficaz na remoção dos diferentes compostos.

3.4 Acácia Negra (*Acacia mearnsii* De Wild)

A *Acacia mearnsii* De Wild., ou acácia negra como é popularmente conhecida, consiste em um grande arbusto ou árvore que pode chegar a até 15 m de altura. A acácia negra cresce em florestas abertas, podendo ocorrer em topografias montanhosas. Seu nome botânico foi dado em homenagem à E. A. Mearns, responsável por coletar o espécime da planta. Já seu nome popular faz referência a coloração verde escura de sua folhagem (BOLAND et al.1984). Nativa do sudeste australiano e da África do Sul, a acácia negra pertence à família *Fabacea* (Leguminosas) e à subfamília *Mimosoideai* (SAYURISUYENAGA et al., 2015). A acácia negra é considerada uma planta leguminosa, constituída de árvores e arbustos perenifólios, seu gênero, acácia, compreende cerca de 800 espécies que são comumente encontradas em regiões tropicais e subtropicais (MULLER, 2006).

A Figura 6 mostra os principais aspectos da planta. Em A e C pode-se observar as características de seu troco e casca da planta adulta e jovem, respectivamente. Em B tem-se a uma plantação de acácia negra e em D podem ser observadas as inflorescências, flores e botões florais de *Acacia mearnsii*.

Figura 7 – *Acacia mearnsii* De Wild



Fonte: Foelkel (2008)

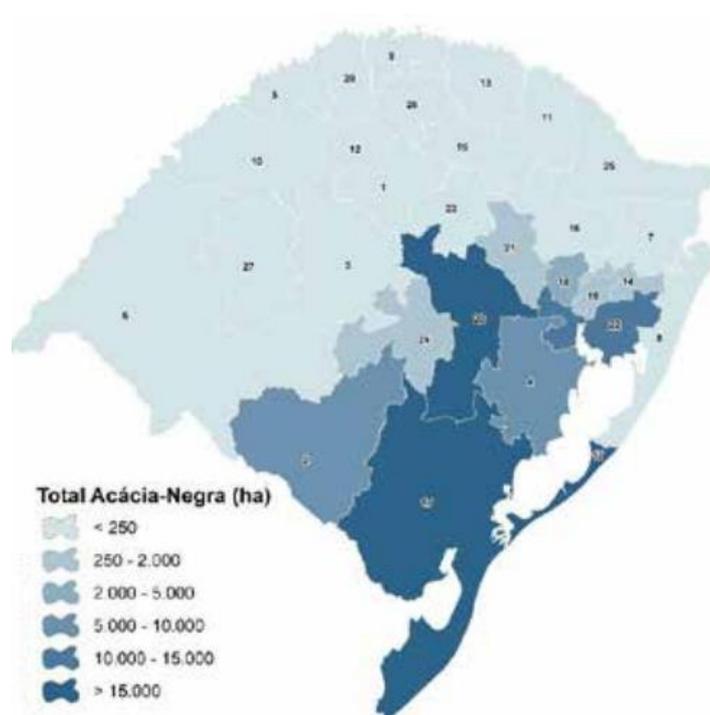
A *Acacia mearnsii* De Wild. caracteriza-se por sua folhagem verde escura. Sua casca é de cor preta acastanhada, dura e com fissuras. Sua inflorescência é de cor amarelo-claro e ocorre entre outubro e dezembro. Apresenta fruto em forma de vagem torcida com sementes pretas. A madeira caracteriza-se por ter alburno claro, cerne duro e resistente, de cor castanho

claro e com marcas avermelhadas. (BOLAND et al.1984). A maturidade dessa planta é atingida aos sete anos de idade, seu crescimento é considerado rápido e adapta-se com facilidade a solos neutros e profundos (SAYURISUYENAGA et al., 2015).

No Rio Grande do Sul, uma das finalidades mais importantes do gênero, é a produção de tanino (MARCHIORE, 1990). Além disso, a *A. Mearnsii* é muito utilizada como matéria prima na produção de celulose (SCHUMACHER et al., 2003), sendo que a sua madeira é considerada de alta qualidade para este fim (MULLER, 2006). A acácia negra apresenta também uma grande importância silvícola, estando atrás apenas dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* (COSMO; GALERIANI; NOVAKOSKI, 2020).

O gênero está entre as três espécies mais importantes no âmbito econômico do Rio Grande do Sul. É estimado que cerca de 40 mil famílias pratiquem o plantio desta espécie no estado (SAYURISUYENAGA et al., 2015). A acaciocultura encontra-se bem estabelecida em todo território do Rio Grande do Sul proporcionando notáveis benefícios a diversos municípios gaúchos (SCHNEIDER et al., 1999). Grande parte dessas plantações encontram-se em pequenas propriedades rurais (RIEGEL et al., 2008). A Figura 8 mostra a distribuição de acaciocultura no estado do Rio Grande do Sul.

Figura 8 – Distribuição de área de acácia negra por município no Rio Grande do Sul



Fonte: Ageflor (2020)

Introduzida no ano de 1918 por Alexandre Blekmann, atualmente é utilizada no reflorestamento de diversas áreas do estado (SCHUMACHER et al., 2003). Inicialmente, após a inserção da espécie no Brasil, a acácia negra era usada no sombreamento, quebra-vento e lenha nas fazendas (ATTIAS; SIQUEIRA; BERGALLO, 2013). No Rio Grande do Sul, os primeiros plantios para fins comerciais datam de 1928 no Município de Estrela. Com sementes trazidas da África do Sul, a finalidade do cultivo de acácia negra era na utilização da casca em curtumes. Em 1941 implantaram-se indústrias de processamento de tanino, promovendo uma grande expansão da acaciocultura na região (MOCHIUTTI, 2007). Atualmente, a cultura de extração do tanino é o terceiro segmento florestal do Rio Grande do Sul. Sabe-se que o Brasil e a África produzem 89% do tanino mundial (COSMO; GALERIANI; NOVAKOSKI, 2020). O tanino possui diversas finalidades, podendo ser empregado na indústria coureira, sendo seu principal destino, porém também é empregado como corante, anticorrosivo e na indústria farmacêutica (COSMO; GALERIANI; NOVAKOSKI, 2020).

A casca da acácia negra caracteriza-se por conter um percentual de até 40% de tanino em base seca (RIEGEL et al., 2008). A extração desse composto, gera a casca como resíduo, que pode ser consumido como biomassa combustível ou também na produção de adubo (SAYURISUYENAGA et al., 2015). Entretanto, muitas vezes esses substratos são apenas descartados, sem seu devido aproveitamento (CAMARGO, 2021). A acácia negra possui uma casca com espessura fina, em torno de 3 a 6 mm, e uma densidade que varia de 0,4 a 0,45 g/cm³. Caracteriza-se por ser lisa, de cor verde escura quando jovem, e cinza/amarronzada quando adulta. Devido a extração do tanino, o peso da casca reduz-se a cerca de 25 a 35% de seu peso inicial, já que outros compostos como, sais minerais, ligninas e carboidratos se perdem no processo (FOELKEL, 2008).

4 ARTIGO CIENTÍFICO

ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA NEGRA (*Acacia mearnsii De Wild*)

ADSORPTION OF SODIUM DICLOFENAC WITH ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM BLACK WATTLE (*Acacia mearnsii De Wild*) BARK RESIDUE

Renata Donini Kuhn^a, Gabriela Silveira da Rosa^b, André Ricardo Felkl de Almeida^c.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a adsorção do fármaco diclofenaco sódico pelo carvão ativado produzido a partir do resíduo da casca da acácia negra (*Acacia mearnsii De Wild*). Para isso, foram realizados ensaios de cinética e isoterma de adsorção. Os estudos cinéticos foram executados variando o tempo de contato do adsorvente com o adsorvato de 3 a 240 minutos. A isoterma foi obtida fixando a concentração da solução contendo o fármaco em 200 ppm, e variando a quantidade de carvão ativado (0,05 a 0,025 g). As amostras foram mantidas sob agitação, centrifugadas, e por fim, foram lidas as respectivas absorbâncias para a concentração remanescente do fármaco. Foram feitos os ajustes cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO), sendo o modelo de PSO o que melhor se ajustou aos dados experimentais com capacidade de adsorção (q_e) de 92 mg g⁻¹. Os ensaios cinéticos demonstraram eficiência de remoção do fármaco de 94%, considerada satisfatória. Para a isoterma, foram ajustados aos dados experimentais os modelos de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Freundlich sendo que o modelo Langmuir o foi o que melhor caracterizou o experimento, resultando em uma capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) de aproximadamente 609 mg g⁻¹.

Palavras-Chave: Adsorção. Diclofenaco Sódico. Isotherma. Cinética.

ABSTRACT

The objective of the present study was to evaluate the adsorption of the drug sodium diclofenac by activated carbon produced from black wattle (*Acacia mearnsii De Wild*) residue. For this, kinetic and adsorption isotherms tests were performed. The kinetic studies were performed varying the contact time of the adsorbent with the adsorbate from 3 to 240 minutes. The isotherm was obtained by setting the concentration of the solution containing the drug at 200 ppm and varying the amount of activated carbon (0,05 a 0,025 g). The samples were kept under agitation, centrifuged, and finally, the respective absorbances were read for the remaining concentration of the drug. Pseudo first order (PPO) and pseudo second order adjustments were made, and the PPO model was the one that best fitted the experimental data with adsorption capacity (q_e) de 92 mg g⁻¹. The kinetic assays showed a drug removal efficiency of 94%, considered satisfactory. For the isotherm, the Langmuir, Sips, Redlich-Peterson and Freundlich models were adjusted to the experimental data, and the Langmuir model was the one that best characterized the experiment, resulting in a maximum capacity ($q_{m\acute{a}x}$) of approximately 609 mg g⁻¹.

Keywords: Adsorption. Sodium Diclofenac. Isotherm. Kinetics.

^a Graduanda em Engenharia Química - Universidade Federal do Pampa. E-mail: renatakuhn.aluno@unipampa.edu.br

^b Coorientadora e professora do Curso de Engenharia Química - Universidade Federal do Pampa. E-mail: gabrielarosa@unipampa.edu.br

^c Orientador e professor do Curso de Engenharia Química - Universidade Federal do Pampa. E-mail: andrealmeida@unipampa.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Os poluentes emergentes podem ser entendidos como produtos químicos ou materiais com potencial para oferecer riscos à saúde humana, meio ambiente ou ainda, por uma falta de padrões de saúde publicados (SOARES et al., 2019). O termo “emergente” refere-se à descoberta de uma nova fonte ou via de contato para os seres humanos. Os fármacos são contaminantes emergentes que podem atuar como disruptores endócrinos (BILA et al., 2007). Sabe-se que esses compostos agem sobre o metabolismo hormonal, responsável por regular diversas funções patológicas (AQUINO et al., 2013). A exposição a esta categoria de contaminantes oferece riscos adversos à saúde humana (KOIFMAN & PUMGARTEN, 2002). Ademais, a atuação desses fármacos pode comprometer a qualidade dos recursos hídricos, e interferir no equilíbrio de ecossistemas (BILA et al., 2007).

O Diclofenaco Sódico é um anti-inflamatório não esteroidal utilizado para tratar dores e inflamações. Em função de sua ampla aplicabilidade, este fármaco é um dos principais ativos vendidos no Brasil (ROCHA et al., 2009). Devido ao aumento gradativo de seu consumo, o diclofenaco sódico (DCF) já é um dos contaminantes emergentes mais comumente detectados no ambiente (RIGOBELLO, 2020). Sabe-se que as estações de tratamento de água não são capazes de remover de forma eficaz esse tipo de poluente, cuja degradação incompleta acarreta a presença desses contaminantes em águas superficiais e até mesmo nas águas de consumo (DEMBOGURSKI, 2019).

Em função disso, a operação unitária da adsorção surge como método alternativo para a remoção de poluentes emergentes (MULLER, 2009). A adsorção é eficiente para tratamentos de água e efluentes, já que tem se mostrado capaz de remover uma ampla faixa de contaminantes emergentes, tais como os compostos farmacológicos (LONAPPAN et al., 2018). A adsorção consiste em um processo de transferência de fase, onde partículas presentes na fase fluida, denominada adsorvato, migram e ficam retidas à superfície de uma substância sólida, chamada de adsorvente (NASCIMENTO, 2020). Caracterizando-se por ser um notório processo de separação e purificação de misturas químicas, essa operação pode ocorrer por meio de natureza química, ou física (PERRY et al., 1984; FOUST et al., 1982). Os carvões ativados são os materiais adsorventes mais comumente empregados no processo de separação por adsorção, já

que se caracterizam por possuir alta porosidade e área superficial (FERNANDES, 2005). Materiais residuais como subprodutos industriais e resíduos agrícolas podem ser utilizados como matéria prima para produção de adsorventes não convencionais (PRESSI, 2021). Nesse sentido, o carvão ativado produzido a partir do resíduo da casca da acácia negra proveniente da extração de tanino tem se mostrado eficaz na remoção de poluentes emergentes (BITENCOURT, 2021), assim como em processos de branqueamento de óleo (SOUZA, 2021, CAMARGO, 2021). A acácia negra é a terceira espécie mais plantada no Brasil (VARGAS, 2007). No Rio Grande do sul é conhecida por sua grande importância econômica, já que além de seu uso como matéria prima para produção de tanino, celulose, madeira (SCHUMACHER, 2002) e carvão (ROVERSI, 2022), seu plantio também representa boa parte dos reflorestamentos da região (SCHUMACHER, 2002). O tanino, dentre outras aplicações, é largamente utilizado nas indústrias farmacêuticas e coureira (SCHNEIDER, 1999). A extração desse composto gera a casca esgotada como resíduo, que é comumente descartada. Entretanto, o bagaço da casca da acácia negra apresenta características como alto teor de carbono e baixa quantidade de material orgânico, o que o torna precursor para a produção de carvão ativado (LÜTKE, 2019).

Diante disso, o objetivo deste estudo foi avaliar a adsorção de DCF utilizando o carvão ativado produzido a partir do resíduo da casca da acácia negra proveniente da extração de tanino como material adsorvente. Para isso, foram realizados os ensaios de cinética e isotermas de equilíbrio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para os ensaios de adsorção foi utilizado o carvão ativado previamente caracterizado, obtido do resíduo da casca da acácia negra proveniente da extração de tanino da indústria SETA – Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda., localizada no município de Estância Velha. O carvão foi elaborado e caracterizado por Camargo (2021) e apresenta as características indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características do carvão ativado proveniente do resíduo da casca da acácia negra.

Característica	Valor
Massa específica real ρ_r (g cm ⁻³)	1,79
Massa bulk ρ_b (g cm ⁻³)	0,22
Porosidade do leito fixo ε	0,12
Diâmetro de partícula d_p (μm)	41,6
Área superficial específica S (m ² g ⁻¹)	204,9
Teor de umidade U_{bu} (%)	5,50
Teor de cinzas C_z (%)	8,57
Teor de material volátil M_v (%)	55,97
Teor de carbono fixo C_F (%)	31,57

Fonte: Camargo (2021)

Efluente modelo

A solução de fármaco utilizada neste trabalho foi composta pelo diclofenaco sódico e água, simulando o efluente real. Após a formulação do efluente modelo, este foi utilizado como padrão de referência para a obtenção da curva de calibração, onde foram usadas soluções de concentração na faixa de 7,2 ppm a 60 ppm. As absorvâncias foram obtidas em um espectrofotômetro UV visível, no comprimento de onda de 278 nm.

Ensaio de Adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção sólido-líquido foram realizados através do contato em shaker com agitação de 120 rpm de 0,025 g material adsorvente com 25 mL da solução contendo o fármaco em concentração de 60 ppm.

As fases foram separadas por centrifugação a 3000 rpm durante 10 min. A concentração remanescente de DCF presente na solução foi quantificada por espectrofotômetro UV Visível no comprimento de onda de 278 nm.

A avaliação da adsorção foi feita através das Equações 1 e 2, que representam a capacidade de adsorção e percentual de remoção do contaminante respectivamente,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m_{ad}} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

onde q_e , é a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , C_0 é a concentração inicial em mg L^{-1} , e C_f é a concentração final de adsorvato na fase fluida em mg L^{-1} , V é o volume de solução em L e m_{ad} é a quantidade de adsorvente em g.

Os ensaios da cinética foram realizados em batelada, utilizando o efluente modelo com concentração de 60 ppm e 0,025 g de adsorvente. Foram feitas 10 amostras em duplicata que foram postas em agitação a 120 rpm durante diferentes tempos (3, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 150, e 240 min). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Equação 3), pseudo segunda ordem (Equação 4).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

onde t é o tempo em minutos, q_t a quantidade de DCF adsorvido em certo tempo em mg g^{-1} , k_1 em min^{-1} e k_2 em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, são constantes de velocidade de adsorção de primeira ordem, segunda ordem.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, fez-se uso de 25 mL de solução de DCF com concentração de 200 ppm, variando a massa de material adsorvente (0,05, 0,075, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,25). A mistura foi submetida a agitação em shaker por 300 min a 120 rpm, as etapas subsequentes foram idênticas às descritas para cinética de adsorção. Foram ajustados os modelos de Langmuir (Equação 5), Sips (Equação 6), e Redlich-Peterson (Equação 7),

$$q_t = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{q_{\text{máx}} K_S C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_S C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (6)$$

$$q_t = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (7)$$

sendo $q_{máx}$ a capacidade máxima de adsorção do material, kL , kS , kR , são constantes dos modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson respectivamente, todas em $L\ mg^{-1}$. O termo n corresponde ao coeficiente de heterogeneidade de Sips. E C_e , representa a concentração do fármaco no equilíbrio, em $mg\ L^{-1}$. Para verificar a qualidade dos ajustes observou-se os valores do coeficiente de determinação (R^2) e chi-quadrado (X^2).

A qualidade dos ajustes dos modelos de cinética e de isothermas de adsorção foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (Pp) e qui-quadrado (X^2), sendo esses dois últimos utilizando as Equações 8 e 9. Ainda, para os ajustes de cinética, foi realizada a análise de variância dos modelos pela tabela de ANOVA, considerando um nível de confiança de 95%. O mesmo não foi feito para as isothermas, devido o desvio entre as médias ter sido elevada.

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (8)$$

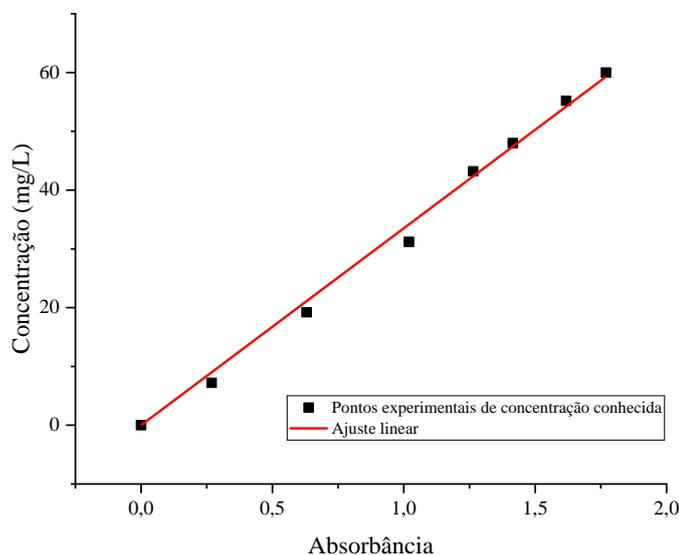
$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (9)$$

onde q_{exp} corresponde à capacidade de adsorção experimental, q_{pred} é a capacidade de adsorção predita pelo modelo, nn o número de observações experimentais e NN o número de parâmetros de ajuste.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Relacionando a concentração do fármaco em fase líquida com suas respectivas absorvâncias, o coeficiente angular obtido para a curva analítica foi de 33,50, o qual usou-se para realizar os cálculos das concentrações de DCF submetidos a experimentos de adsorção. A curva de calibração (Figura 1), apresentou um elevado coeficiente de determinação (R^2) de 0,9985.

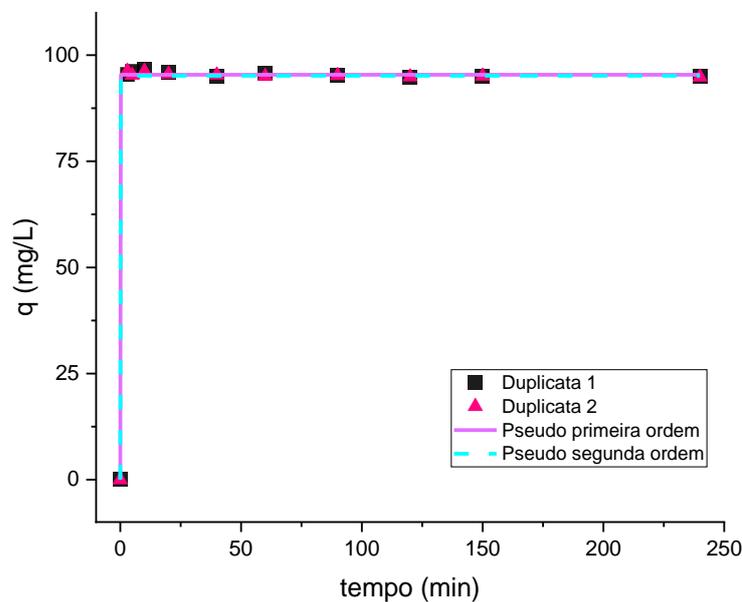
Figura 1 – Curva de calibração DCF



Fonte: Autora (2022)

A Figura 1 demonstra os resultados da capacidade de adsorção (qt) em função do tempo (t) para o experimento, utilizando concentração inicial de 60 ppm do efluente modelo, com pH 5 e dosagem de adsorvente de 1 g L^{-1} . Na Figura também são apresentados os ajustes aos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem.

Figura 2 – Resultados da capacidade de adsorção em função do tempo



Fonte: Autora (2022)

A Tabela 2 mostra os valores obtidos para os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais.

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de cinética

Modelo	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem
Parâmetro	$q_e = 92,08$	$q_e = 92,22$
	$k_1 = 25,45$	$k_2 = 0,55$
R^2	0,99	0,99
X^2	0,59	0,49
$P_p(\%)$	0,43	0,57
MQ_R/MQ_r	26099,45	27744,89
$F(R, r)$	4,49	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	1,21	0,77
$F(faj, ep)$	3,29	3,29

Fonte: Autora (2022)

Através da análise visual da Figura 2 e comprovada com a Tabela 2, tanto o modelo de pseudo primeira, quanto de pseudo segunda ordem podem descrever os dados experimentais. Entretanto, o modelo de pseudo segunda ordem ajustou-se ligeiramente melhor, apresentando elevado coeficiente de correlação (R^2) e menor valor de X^2 , enquanto o modelo de PPO foi o que apresentou menor valor de erro relativo ($Pp\%$). Ademais, os valores de MQR/MQr maiores do que $F(R,r)$ corroboram com os melhores ajustes, assim como $MQfaj/MQep < F(faj,ep)$. Os valores de q_e obtidos através de ambos os ajustes se assemelham aos valores encontrados experimentalmente para a adsorção do DCF. Resultados semelhantes a estes também são encontrados na literatura conforme Franco et al., (2018), Saucier et al., (2015) e Graboski et al., (2021). Putra et.al (2009), afirma que o fato de ambos os ajustes representarem a cinética de forma efetiva, revela a ocorrência simultânea de quimissorção e fisissorção. A fisissorção ocorre uma vez que a molécula de sorvato é menor que os poros do carvão utilizado, justificando a capacidade do fármaco penetrar nos poros do material adsorvente.

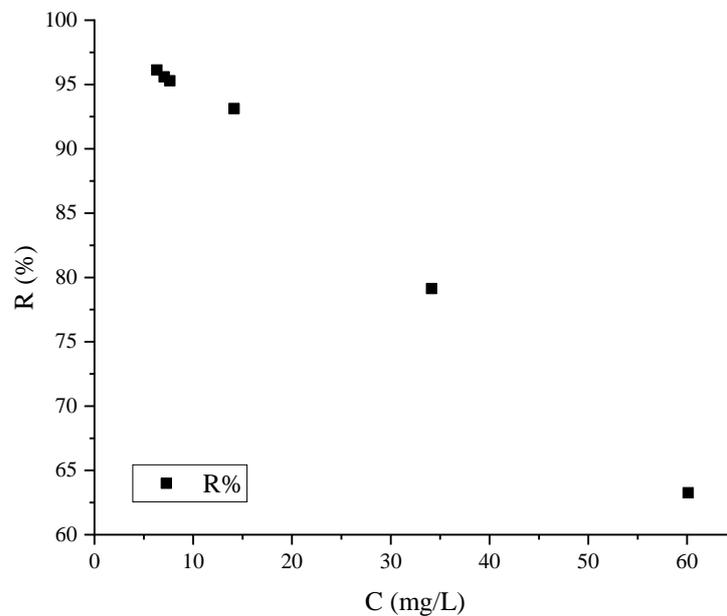
O modelo de PSO sugere a ocorrência da quimissorção, sendo a quantidade do soluto adsorvida na superfície do adsorvente e o quanto foi removido no equilíbrio os parâmetros determinantes da velocidade (HO e MCKAY, 1998b; HO e MCKAY, 1999b). Por outro lado, o modelo de PPO indica que a força motriz da transferência de massa para os sítios ativos do carvão é a diferença de concentração entre as fases (LAGERGREN, 1898). Ademais, o modelo de PPO considera que a adsorção ocorre proporcionalmente ao número de sítios livres, sendo esta a etapa limitante do processo (MIMURA et al., 2010). Prigol, 2019 e Júnior 2021, em seus respectivos estudos de adsorção de DCF com carvão ativado definiram o modelo de PPO como o que melhor descreveu a adsorção. Já Baccar *et. al.* (2012) em seu estudo sobre adsorção de DCF com carvão ativado proveniente do resíduo da azeitona esgotada de uma fábrica de óleo, ao comparar os modelos cinéticos de PPO e PSO, cita que a cinética de adsorção para os dados experimentais obtidos foi melhor representada pelo modelo de PSO, indicando que a etapa controladora da velocidade de adsorção corresponda a quimissorção.

Através da análise da cinética de adsorção, foi obtido o percentual de remoção de 94% logo nos primeiros 10 min de contato do adsorvato com o adsorvente, indicando a eficiência do material. O equilíbrio ocorre quando a concentração de DCF em fase líquida e a concentração em fase sólida não sofrem mais alteração. Fatores como área superficial, porosidade do material, e tamanho da partícula são determinantes para a velocidade de adsorção (DEMBOGURSKI, 2019). Segundo Sekar (2004), a intensidade da adsorção relaciona-se diretamente com a área de superfície específica. A área de adsorção será maior para partículas menores, portanto a porcentagem de remoção aumenta conforme o tamanho da partícula

diminui. Prigol (2018), avaliou a adsorção de DCF utilizando carvão comercial, o obteve percentual de remoção de 52% em 90 min. Campos (2021), em seu estudo de adsorção de DCF utilizando carvão vegetal produzido a partir do resíduo de indústria cervejeira, alcançou um percentual de remoção de 91,3% do fármaco. Já Schillo (2020), obteve um percentual de remoção de 97% em apenas 10 min, alcançando o equilíbrio com 99% em 20 min, utilizando carvão ativado produzido a partir de folhas de mandioca para adsorção de DCF.

Os resultados da isoterma de adsorção com diclofenaco sódico estão representados na Figura 3. Os ensaios foram realizados com concentração inicial de 60 ppm e pH de 5.

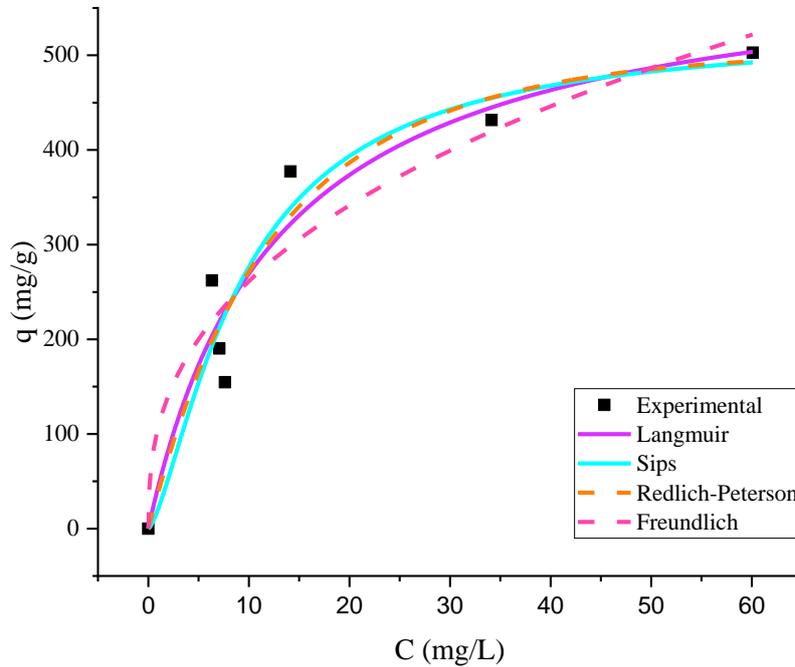
Figura 3 – Resultados da remoção de DCF para a isoterma de adsorção



Fonte: Autora (2022)

Os resultados alcançados na determinação da isoterma de equilíbrio constam na Figura 4, em que se observa a capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio, juntamente com os ajustes dos modelos estudados.

Figura 4 – Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio



Fonte: Autora (2022)

Através da observação dos dados experimentais, constata-se, pela forma côncava da curva em relação a C (mg L^{-1}), que a isoterma é favorável, ou seja, a inclinação da curva não aumenta conforme a concentração de soluto na solução, o que indica a existência de alta afinidade entre o fármaco e o carvão ativado, conforme descrito por Giles et al. (1960). Para que uma isoterma seja considerada favorável, é necessário que mesmo para baixas concentrações de equilíbrio do fármaco na fase líquida, a massa do adsorvato retida por unidade de adsorvente seja relativamente alta (Bohn et al., 1979). Sendo assim, isotermas côncavas são capazes de extrair altas quantidades de adsorvato mesmo para baixas concentrações de soluto no fluido (McCABE et al., 2005).

A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Freundlich

Modelo	Langmuir	Sips	Redlich-Peterson	Freundlich
Parâmetro	$q_{max} = 609,63$	$q_{max} = 527,94$	$\alpha_r = 0,03$	$k_F = 107,52$
	$k_L = 0,07$	$k_S = 0,04$	$\beta_r = 1,16$	$n_F = 0,38$
	$R_L = 0,08$	$n_S = 0,70$	$k_R = 40,15$	
R^2	0,93	0,93	0,93	0,91
X^2	2623,75	3136,96	3195,36	3311,67

Fonte: Autora (2022)

Analisando os resultados expostos na Tabela 2, constata-se que o modelo de Langmuir resultou em um ajuste ligeiramente melhor, apresentando elevado valor de R^2 e menor valor de X^2 . O modelo de Langmuir considera a adsorção homogênea, ocorrendo em sítios uniformes e mesma energia em toda superfície, havendo formação de monocamada de DCF adsorvida (FONSECA, 2017). O parâmetro k_L do modelo corresponde a afinidade entre as superfícies do adsorvente e adsorvato. A eficiência do adsorvente é proporcional ao valor do coeficiente (NASCIMENTO et al., 2014). O cálculo do fator R_L da isoterma de Langmuir apresentou o valor de 0,08. O fato do mesmo ser menor que 1 indica que dentro do intervalo de concentração avaliado a isoterma é favorável.

O modelo de Sips caracteriza-se por ser uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich (FOO; HAMEED, 2010). Em baixas concentrações de adsorvato, este modelo reduz-se ao modelo de Freundlich, já na presença de altas concentrações, o modelo sugere que a adsorção ocorre em monocamada, característica do modelo de Langmuir (BALICKI, 2018). O parâmetro n tem relação com a heterogeneidade do sistema, que pode prover do material adsorvente, do adsorvato, ou pela combinação de ambos. Se n for próximo de 1, significa que a isoterma tende a se assemelhar com Langmuir, por outro lado, se o parâmetro for próximo a 0, a isoterma de se aproxima ao modelo de Freundlich (FEBRIANTO et al. 2009). Assim como o modelo de Sips, Redlich-Peterson é um modelo de três parâmetros, que combina Langmuir e Freundlich, resultando em um sistema híbrido de adsorção. Analisando o expoente β , constata-se que a isoterma segue o comportamento previsto por Langmuir. Para β igual a 0, a isoterma reduz-se ao modelo de Freundlich, enquanto para β igual a 1, a isoterma prevê o comportamento de Langmuir (ROSALES et al., 2016). Ambos os modelos apresentam três parâmetros, em função disso, é comum se obter melhores ajustes matemáticos (FRANCO, 2018).

As constantes de equilíbrio obtidas pelos ajustes se assemelham as encontradas na literatura. As diferenças podem ser parcialmente explicadas devido ao uso de diferentes tipos de materiais adsorventes, além das diferenças nos tamanhos dos poros e características físico-químicas das superfícies dos adsorventes. O maior valor de $q_{m\acute{a}x}$ foi de 609,63 mg g⁻¹, obtido pela isoterma de Langmuir. O modelo de Sips resultou em um $q_{m\acute{a}x}$ de 527,94 mg g⁻¹, valor relativamente próximo ao obtido pelo ajuste de Langmuir. Schillo (2020), obteve capacidade máxima de 81,30 mg g⁻¹ para o modelo de Langmuir, entretanto, classificou o modelo de Freundlich como o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Já Graboski *et. al* (2021) determinaram que o melhor ajuste obtido para adsorção de DCF com carvão ativado obtido a partir do resíduo de couro curtido ao cromo (III) foi o de Langmuir, enfatizando que a adsorção não ocorre além da monocamada, na qual todos os sítios possuem a mesma energia, tendo como capacidade máxima de adsorção 13,48 mg g⁻¹. Salomão (2019), em seu estudo de adsorção de DCF utilizando um compósito de polietileno de tereftalato e cinza pesada de cana de açúcar, obteve maior valor de R² para a isoterma de Langmuir, definindo-a como o modelo que melhor descreveu os dados experimentais, com $q_{m\acute{a}x}$ de 7,96 mg g⁻¹. Neto *et al.* (2018), em seu estudo de adsorção de DCF com carvão ativado produzido com osso bovino, obteve a isoterma de Langmuir como o melhor ajuste para o estudo da cinética com $q_{m\acute{a}x}$ de 10,60 mg g⁻¹.

4. CONCLUSÃO

Os ensaios de adsorção realizados mostraram-se bastante eficientes na remoção do fármaco estudado. O percentual de remoção do DCF chegou a 94% e atingiu o equilíbrio logo nos primeiros 10 min de contato do adsorvato com o adsorvente, comprovando a eficiência do material. Com relação aos estudos cinéticos, tanto o modelo de PPO quanto PSO apresentaram bons resultados. Evidenciando a ocorrência simultânea de quimissorção e fisissorção. Entretanto, o modelo de pseudo segunda ordem ajustou-se ligeiramente melhor, apresentando elevado coeficiente de correlação (R^2) e menor valor de X^2 . Os valores de q_e obtidos através de ambos os ajustes se assemelham aos valores encontrados experimentalmente, em torno de 92 mg g⁻¹. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir ajustou-se de forma satisfatória aos dados experimentais. A isoterma obtida pode ainda ser classificada como do tipo L subgrupo 1, a forma concava sugere a existência de afinidade entre o DCF e o material adsorvente. A capacidade máxima de adsorção $q_{m\acute{a}x}$ obtida para o referido modelo foi em torno de 609 mg g⁻¹. Portanto, a adsorção com carvão ativado obtido do resíduo da casca esgotada da acácia é uma alternativa bastante eficiente para a remoção de diclofenaco sódico da água.

REFERÊNCIAS

AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 187-204, 2013.

ARAÚJO, Pricila de Souza. **Utilização de Bentonita como Adsorvente na Remoção do Antibiótico Amoxicilina em Efluentes**. 2019. Tese de Conclusão de Curso – Universidade Federal da Paraíba, 2019. Acesso em: 19 ago. 2022.

BACCAR, R. et al. **Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product**. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, n. November, p. 310–317, 2012.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.

BITENCOURT, Daniela Silva Leon et al. **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 13, n. 3, 2021.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies**. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FERNANDES, Roseli et al. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Florianópolis, 2005.

FONSECA, Bruna Ataíde Barros. **Adsorção do antibiótico sulfametoxazol em carvão ativado**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1982.

GHOSAL, Partha S.; GUPTA, Ashok K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 137-146, 2017.

Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960) **Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids**. *Journal of the Chemical Society*, 14, 3973-3993. <http://dx.doi.org/10.1039/jr9600003973>

GRABOSKI, J. et al. **Adsorção de Diclofenaco de sódico por carvão ativado obtido a partir de resíduos de couro curtido ao cromo (III)**. WENDEQ, [S. l.], p. 1-7, 9 jul. 2021. Disponível em: 353247969_ADSORCAO_DE_DICLOFENACO_DE_SODIO_POR_CARVAO_ATIVA

DO_OBTIDO_A_PARTIR_DE_RESIDUOS_DE_COURO_CURTIDO_AO_CROMO_III.
Acesso em: 5 ago. 2022.

HARO, Nathalia Krummenauer. **Remoção de fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção.** Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre. 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents.** Trans IChemE, v. 76, Part B, p. 332-340, 1998.

HO, Y.; MCKAY, G. **Pseudo second order model for sorption processes.** Process Biochemistry, v. 34, p. 451-465, 1999.

KOIFMAN, S. & PAUMGARTTEN, F. J. R., 2002, **O impacto dos desreguladores endócrinos ambientais sobre a saúde pública.** Cad. Saúde Pública, 18: 354-355.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR S. K.; VERMA M.; SURAMPALLI, R. Y. **An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics.** Bioresource Technology, v. 249, p. 386-394, 2018.

LÜTKE, Sabrina Frantz. **Produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) por ativação química com $ZnCl_2$ e sua aplicação na adsorção de fenol.** 2019. Dissertação de Mestrado.

McCABE, W. L., SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of chemical Engineering.** S1: Higher Education. Seventh Edition, 2005.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .** Química Nova, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MÜLLER, Carla Cristine; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa; CYBIS, Luiz Fernando. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 29-38, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. DE L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais.** Ceará: UFC, 2014.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2020.

NETO, LD Silva et al. **APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE OSSO BOVINO PARA REMOÇÃO DE POLUENTE EMERGENTE (DICLOFENACO DE SÓDIO) POR ADSORÇÃO.** 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Gramado – RS, 2018.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. **Chemical Engineers Handbook.** 6. ed. New York: McGrawHill, 1984.

PRIGOL, G. S. **Adsorção de Diclofenaco Sódico em carvão ativado.** Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre: 2018.

REA – REVISTA DE ESTUDOS AMBIENTAIS, 2012. **Fármacos no Ambiente** – Revisão. REA – Revista de Estudos Ambientais (online), 2012.

RIGOBELLO, Eliane Sloboda et al. Eficiência do tratamento de água em ciclo completo na remoção do Diclofenaco Sódico. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 13881-13892, 2020.

ROCHA, Robson S. et al. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, p. 354-358, 2009.

ROSALES, E. et al. **Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium**. Process Safety and Environmental Protection, v. 101, p. 61–71, 2016

ROVERSI, Teresinha et al. Superação da dormência em sementes de acácia negra (*Acacia mearnsii* Willd.). **Current Agricultural Science and Technology**, v. 8, n. 2, 2002.

SALOMÃO, Gledson Renan. **Remoção de diclofenaco em água de abastecimento por adsorção em material de baixo custo**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia. 2019.

SAUCIER et al. **Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents**. Journal of Hazardous Materials, Holand, v. 289, p. 18–27, 2015.

SCHNEIDER, Paulo Renato et al. Determinação de equações da produção de tanino de acácia-negra, *Acacia mearnsii* De Wild. **Ciência Florestal**, v. 9, p. 103-113, 1999.

SCHUMACHER, Mauro Valdir et al. Retorno de nutrientes via deposição de serapilheira em um povoamento de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Árvore**, v. 27, p. 791-798, 2003.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of colloid and interface science**, v. 279, n. 2, p. 307-313, 2004.

SOARES, Alexandra Fátima Saraiva et al. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista De Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100-133, 2019.

SOUZA, Natallia Britto Azevedo et al. Produção De Carvão Ativado a Partir Do Resíduo Da Casca Da Acácia Negra (*Acacia Mearnsii* De Wild) Para O Branqueamento Do Óleo De Arroz. **Desvendando a Engenharia: sua abrangência e multidisciplinaridade**, v. 2, p. 363-378.

VALERIO FILHO, A. **Carvão ativado a partir do lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes**. 99f.: 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2021. Disponível em: Repositório Institucional da Unipampa: Carvão ativado obtido a partir de lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes. Acesso em: 20 jul. 2022.

XXVII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2021, Itajaí. **Adsorção de Diclofenaco Sódico Utilizando Carvão Vegetal Produzido a Partir de Resíduo da Indústria Cervejeira**. Santa Catarina: Universidade do Vale do Itajaí - UNIVALE, 2021.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O carvão ativado obtido do resíduo da casca da acácia negra mostrou-se eficiente na remoção do diclofenaco sódico. Para adsorção do DCF, os estudos cinéticos e isotérmicos mostraram que os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados obtidos experimentalmente foram os de pseudo segunda ordem e Langmuir respectivamente. Sendo aproximadamente 609 mg g^{-1} a capacidade máxima de adsorção obtida. O equilíbrio foi atingido nos primeiros 10 minutos de contato entre o carvão ativado e o fármaco, atingindo o percentual de 94% de remoção, comprovando a eficiência da remoção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que para os trabalhos futuros sobre este tema sejam abordados os seguintes itens:

1. Realizar ensaios cinéticos e de isoterma com variação de temperatura;
2. Avaliar a adsorção com variação de pH;
3. Realizar uma comparação da adsorção do DFC com outros adsorventes;
4. Realizar ensaios em leito fixo;
5. Realizar ensaios de dessorção;
6. Realizar planejamento experimental para otimização do processo de adsorção em função da razão de impregnação, concentração de solução, temperatura e pH.

REFERÊNCIAS

AGEFLOR – Associação Gaúcha de Empresas Florestais. **O setor base florestal no Rio Grande do Sul: Ano base 2019**. Porto Alegre, 2020. Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/noticias/wp-content/uploads/2020/12/O-Setor-de-Base-Florestal-no-Rio-Grande-do-Sul-2020-ano-base-2019.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2022.

AHMAD, M.; IQBAL, M.; MURTAZA, G. Comparison of bioavailability and pharmacokinetics of diclofenac sodium and diclofenac potassium in normal and alloxan-diabetic rabbits. **Article in Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 25, n. 2, p. 301–306, 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/223988158> Acesso em: 02 fev. 2022.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 14–24, 2005. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jcis. Acesso em: 29 jan. 2022.

ALSHAMERI, A. et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, p. 11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.007> Acesso em: 30 jan. 2022.

ALVES, M. A.; PACHECO, I. S.; BERTOLINO, S. M. **Poluentes Emergentes: Diclofenaco e cafeína nas águas**. Estratégias Ambientais: Impactos, desafios e mercado de trabalho. **Anais...2017**. Disponível em: <http://www.eventos.ufu.br/simposioambientalufu>. Acesso em: 16 dez. 2021

AMÉRICO, J. H. P. et al. OCORRÊNCIA, DESTINO E POTENCIAIS IMPACTOS DOS FÁRMACOS NO AMBIENTE. **SaBios: Rev. Saúde e Biol.**, v. 8, p. 59–72, 2013. Disponível em: <https://revista2.grupointegrado.br/revista/index.php/sabios/article/view/1298/520> Acesso em: 16 dez. 2021.

AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. et al. **Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatório**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/sNprk8rS74fbPSNMhLBxWRy/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 2 jan. 2022.

ANDRADE, Robson Carlos. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – UFGD. Dourados – MG.2014.

ANTUNES, P. DE O.; RAMOS, B. Z.; GOMES, A. R. C. **Eficiência do biocarvão e carvão ativado na remediação de Cd, Zn, Pb em solo contaminado por atividade de mineração em condições de laboratório**. 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica - CIIC. **Anais...** Campinas, São Paulo: 8, 12 ago. 2014.

ARAUJO, L. F.; GUIOTOKU, M. **Produção de Carvão Ativado a partir de Resíduo de Erva-Mate**. XVIII Encontro de Química da Região Sul. **Anais...2010**. Acesso em: 12 fev. 2022

ARIM, A. L. **Removal and recovery of Cr(III) from liquid effluents by sorption on chemically modified pine bark**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2018. Disponível em: <https://eg.uc.pt/handle/10316/87443>. Acesso em: 3 mar. 2022.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 167–184, 2004. Disponível em: www.elsevier.com/locate/scitotenv Acesso em: 3 jan. 2022.

ATTIAS, N.; SIQUEIRA, M. F.; BERGALLO, H. DE G. Acácias Australianas no Brasil: Histórico, Formas de Uso e Potencial de Invasão. **Biodiversidade Brasileira**, p. 74–96, 2013.

BAUTITZ, I. R. **DEGRADAÇÃO DE TETRACICLINA UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON**. Araraquara: 2006.

BELISÁRIO, P. Z. F. O. C. et al. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. **Revista Científica Internacional**, v. 2, n. 10, p. 1–13, 2009. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/277158293> Acesso em: 16 dez. 2021.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 3 fev. 2003. Disponível em: <https://rvqsub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/878/699> Acesso em: 13 fev. 2022.

BOLAND, Douglas John et al. *Forest trees of Australia*. Melbourne: Nelson-CSIRO, Sydney, 1984.

BORGES, W. M. S. et al. Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1952–1957, 2015. Disponível em: <https://rvqsub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/878/699> Acesso em: 13 fev. 2022.

BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, 164, 267–273 | 10.1016/j.envpol.2012.01.038. p. 1–7, 2011.

CABAN, M. et al. Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS(SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 402–411, 14 ago. 2015.

CAMARGO, Rogério da Silva. **Desenvolvimento de material adsorvente a partir do resíduo da casca da acácia-negra (Acacia mearnsii De Wild) para o branqueamento de óleo de arroz**. Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais – Unipampa, Bagé. 2021.

CANTARELLA, M. et al. Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated. **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 180–188, fev. 2019.

CAPUTO, G.; SCOGNAMIGLIO, M.; DE MARCO, I. Nimesulide adsorbed on silica aerogel using supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1082–1089, 2012.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1592–1601 | 10.1016/j.jece.2015.05.021. **Journal of Environment Chemical Engineering**, p. 1–10, 2015.

COSTA, M. et al. **Cinética de Adsorção do Azul de Metileno por Carvão Ativado Obtido da Palha de Azevém**. 10º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão - SIEPE. **Anais Santana do Livramento: Universidade Federal do Pampa**, 2018. Acesso em: 18 fev. 2022

CONAMA. Resolução 357 de 2005. Diário Oficial, n. 053, p. 58–63, 2005.

CONAMA. Resolução 430 de 2011. Diário Oficial da União, p. 8, 2011.

COSMO, B. M. N.; GALERIANI, T. M.; NOVAKOSKI, F. P. Cultivo de acácias: acácia australiana e acácia negra. **Revista Agronomia Brasileira**, v. 4, p. 1–4, 2020. Disponível em: <http://www.fcav.unesp.br/rab> Acesso em: 06 jan. 2022.

DEMBOGURSKI, L. DA S. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. Porto Alegre: [s.n.].

CARVALHO, R. S. et al. Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária wastewater. **revista Matéria**, v. 26, n. 02, 26 fev. 2021.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/871/585> Acesso em: 02 fev. 2022.

FEITOSA, Amanda Alves **caracterização e sorção do NH₄⁺ em biocarvão de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600°C**. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia – UERJ. Rio de Janeiro. 2019.

FÉRIS, Liliana Amaral. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e dos Materiais – UFRGS. Porto Alegre – RS. 2001.

FERNANDES, Roseli. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFSC. Florianópolis – SC. 2005.

FILHO, M. A. O Perigo dos Poluentes Emergentes. **Jornal da Unicamp**, p. 6–7, 2015. Disponível em: https://www.unicamp.br/unicamp/sites/default/files/jornal/paginas/ju_623_paginacor_06e07_web.pdf Acesso em: 20 dez. 2021.

FILHO, R. W. R.; LUVIZZOTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 203–288, 2007.

FOELKEL, C. **Os Eucaliptos e as Leguminosas: Parte 01: Acacia mearnsii**. [s.l: s.n.].

FONSÊCA, Mateus Cottorelo. **Avaliação da Adsorção de Fármacos presentes em Amostras Aquosas usando Biocarvão de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNESP. Araraquara – SP. 2020.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2–10, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1982.

FRAÇOIS, Luciane Luiza. **Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado visando o tratamento de efluentes hospitalares**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre. 2015.

FRANCO, Marcela Andrea Espina. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre – RS. 2018.

FREITAS, L. C.; DA SILVA, G. F.; ORTIZ, N. **A utilização de lodo de ETA em coluna de adsorção para a remoção de amoxicilina de águas contaminadas**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. *Anais...*2014. Acesso em: 3 jan. 2022.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, p. 385–470, 1906

FRÖHLICH, Andressa Cristiana. **Produção e caracterização de carvão ativado modificado por sonicação e sua aplicação na adsorção de fármacos**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSM. Santa Maria. 2019.

GAO, Y. et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 368, p. 540–546, 2012.

GARCÍA-MATEOS, Francisco J. et al. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical engineering journal**, v. 279, p. 18-30, 2015.

GARRISON, A. W. Occurrence and removal of water pollutants analysis of organic compounds in water to support health effects studies. **Environmental Research Laboratory**. p. 2–19, 1977.

GINEBREDA, A. et al. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment International**, v. 36, n. 2, p. 153–162, 2010.

GUTSCHE, R.; HARTMANN, K. Generalized criteria for predicting the dynamics of continuous-flow chemical systems—I. Application to adsorber systems. **Chemical engineering science**, v. 51, n. 13, p. 3519-3536, 1996.

HARO, Nathalia Krummenauer. **Remoção de fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre. 2017.

Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, 131, 5–17. www.elsevier.com/locate/toxlet

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

JAUROS, I. M. et al. Adsorção do fármaco nimesulida em nanoestruturas de carbono. **Disciplinarum Scientia**, v. 16, n. 2, p. 245–256, 2015.

JÚNIOR, Clécio de Albuquerque Melo. **Cinética de Adsorção de Diclofenaco Sódico em Carvão Ativado Granulado**. Trabalho de conclusão de Curso, Engenharia Civil – UFRN. Natal – RN. 2021.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, p. 363–380, 2009.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2319–2364, jun. 2007.

KÖCK-SCHULMEYER, M. et al. Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain). **Chemosphere**, v. 82, n. 5, p. 670–678, 2010.

LAGERGREN, S. Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakad. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006> Acesso em: 30 jan. 2022.

LIMA-SCHILLO, H. C. F. et al. Adsorção do Fármaco Diclofenaco por Biocarvão com Uso de Planejamento Experimental. **Revista Thêma et Scientia**, v. 11, n. 2, p. 196–216, 2021.

LINHARES, F. DE A.; MARCÍLIO, N. R.; JUAREZ MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74–79, 10 out. 2016.

LONAPPAN, L. et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, p. 1–37, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.039> Acesso em: 21 dez. 2021.

LÜTKE, Sabrina Frantz. **Produção de Carvão Ativado a Partir do Bagaço da Casca de Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) por Ativação Química com $ZnCl_2$ e sua Aplicação na Adsorção de Fenol**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental – FURG. Rio Grande. 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5ª edição ed., McGraw-Hill International Editions, 1993.

MACÊDO, Lúcia Paula Martins Prado. **Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos**. Dissertação de Mestrado – Desenvolvimento de Processos Ambientais – Universidade Católica de Pernambuco. Recife. 2012.

MARCHIORE, José Newton Cardoso. **Anatomia das Madeiras do Gênero Acacia. Nativas e Cultivadas no Estado do Rio Grande do Sul**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias – UFPR. Curitiba. 1990.

MATOS, Thassya Thaiza da Silva. **Avaliação de biocarvões da acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wildemann) como adsorventes na remoção de pesticidas em água**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFS. São Cristóvão – SE. 2014.

MEDEIROS, Glauber da Rocha. **Adsorção de diclofenaco sódico por óxido de grafeno, carvão ativado pulverizado e granulado**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – UFRN. Natal. 2020.

MELO, Diego de Quadros. **Uso de Resíduos Lignocelulósicos Ativado como Adsorventes na Remoção de Íons Metálicos Tóxicos: Estudos de Batelada e Coluna Utilizando Planejamento Experimental**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFC. Fortaleza. 2015.

MOCHIUTTI, Silas. **Produtividade e sustentabilidade de plantações de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no Rio Grande do Sul**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal – UFPR. Curitiba. 2007.

MOREIRA, Camila Faccioni. **Adsorção do Corante Textil Azul de Metileno Usando Como Adsorvente a Casca da Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.)**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química – Unipampa. Bagé. 2021.

MULLER, Ivanor. **Avaliação da produtividade da *Acacia mearnsii* De Wil. (Acácia negra) em função de diferentes espaçamentos**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção – UFSM. Santa Maria. 2006.

NADDEO, V. et al. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. **Water Reserach**, v. 43, p. 4019–4027, 2009.

NAIRI, V. et al. Adsorption and release of ampicillin antibiotic from ordered mesoporous silica. **Journal of Colloid and Interface Science** **497**, p. 217–225, 2017.

NAM, S.-W. et al. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144–152, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037> Acesso em: 29 jan. 2022.

NASCIMENTO, C. T. et al. **Estudo da Adsorção de Carbendazim em Biocarvão Ativado de Palha de Milho**. (C. T. do Nascimento et al., Eds.) X Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. **Anais...**Fortaleza/CE: 4 nov. 2019. Acesso em: 2 fev. 2022.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.]. v. 1

OLIVEIRA Giulyani Félix. **Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – UFGD. Dourados. 2016.

OZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 158–163, 2006.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. *Chemical Engineers Handbook*. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. . **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, 2016.

PRAZERES, K. C. **Monitoramento e avaliação dos riscos causados por diclofenaco em efluentes e água de abastecimento de um município da região metropolitana de São Paulo**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <https://bibliotecatede.uninove.br/bitstream/tede/1711/2/Kelly%20Cristina%20dos%20Prazeres.pdf> Acesso em: 03 jan. 2022.

PRIGOL, G. S. **Adsorção de Diclofenaco Sódico em carvão ativado**. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre: 2018.

PROVENZI, E. L. D. et al. Estudo da adosorção de tetracilina em uma matriz de poliuretano expandido com carvão ativado de casca de banana. **Revista Tecnológica**, v. 29, n. 2, p. 430–435, 25 mar. 2020.

RHEINHEIMER, Martin Oscar Witzke. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre. 2016.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **SIF**, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008.

RODRIGUES, Sara Lopes. **Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa. Lisboa: 2015.

ROQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2014

ROSAL, R. et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, p. 578–588, 2010.

RUTHVEN, D. M. Physical Adsorption and the Characterization of Porous Adsorbents. In: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. [s.l: s.n.] 19p. 433.

SAYURISUYENAGA, E. et al. Acácia-Negra: Potenciais usos de reaproveitamento. **Revestimento Conhecimento Online**, v. 1, n. 7, p. 2–7, abr. 2015.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UNIOESTE, Toledo – PR: 2008.

SCHNEIDER, P. R. et al. Determinação da Produção de Tanino de Acácia-Negra, *Acacia mearnsii* De Wild. **Ciência Florestal**, v. 9, n. 1, p. 113, 1999.

SCHULTZ, Juliana. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes**. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas – UFPR. Curitiba: 2016.

SCHUMACHER, M. V. et al. Retorno de nutrientes via deposição de serapilheira em um povoamento de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no estado do rio grande do sul. **Sociedade de Investigações Florestais**, p. 792–798, 4 nov. 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rarv/a/y3jSZdr7HXZRFsgW6kYD4dm/?lang=pt&format=pdf> Acesso em: 04 jan. 2022.

SELLAOUI, L. et al. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 234, p. 375–381, 2017.

SIGMA-ALDRICH. Diclofenac sodium salt. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma>. Acesso em: 16 jan. 2022.

SILVA, E. S. C. DE A. E et al. Equilíbrio de adsorção do corante rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1051–1058, 10 set. 2017.: Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2402> Disponível Acesso em : 02 fev. 2022.

SILVA, Elenara Oliveira. **Carvão ativado obtido a partir da palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) para a adsorção do corante azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharias). UNIPAMPA. Bagé. 2019.

SILVA, Francisco Raimundo. **Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNESP. Araraquara. 2018.

SILVA, Welington Rafael. **Otimização de Parâmetros do Processo de Extração do Tanino de Acácia Negra**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre 2020.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

SOARES, A. F. S.; E SOUZA, L. P. S. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista de Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100–133, 12 maio 2019.

SOUSA, Micaelle Ciane Sobrinho. **Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa*)**. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). UNIPAMPA. Bagé. 2018.

SOUZA, N. B. A. et al. Produção de carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia negra para adsorção de nimesulida. **Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa - Congrega Urcamp**, v. 17, n. 0, p. 173–186, 10 dez. 2021.

SOUZA, M. S.; TEIXEIRA, L. C. G. M.; ALVES, R. G. C. DE M. **IV-028 - Utilização e Avaliação Ativado de Caroços de Açaí como Meio Filtrante no Tratamento de Água de Chuva**. XVII SILUBESA. *Anais...*[s.d.]. Acesso em: 12 fev. 2022.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Physicochem. Eng. Aspects**, v. 272, p. 89–104, 2006.

STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135–141, 1999.

TAMBOSI, José Luiz. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis. 2008.

TERNES, T. A. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers . 1997.

TORRES, N. H. et al. FÁRMACOS NO AMBIENTE – REVISÃO. **REA - Revista de estudos Ambientais**, v. 14, n. 4, p. 67–75, jul. 2012. Disponível em: http://www.geol.lsu.edu/blanford/NATORBF/14%20Pharmaceuticals%20and%20RBF/Ternes%20T_Water%20Research_Nov%201998.pdf Acesso em: 23 dez. 2021.

TREMÉA, Renata et al. 213-ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PH E DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO NANOTUBOS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO. 30º Congresso Nacional de de Saneamento e Meio Ambiente, 2019.

VALERIO FILHO, A. **Carvão ativado a partir do lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes**. 99f.: 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2021. Disponível em: Repositório Institucional da Unipampa: Carvão ativado obtido a partir de lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes. Acesso em: 23 dez. 2021.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ALVEZ, G. C. Aplicação de duas isotermas de adsorção de boro em solos de baixada do estado do Rio de Janeiro. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 22, p. 361–365, 1998. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/3ghZDm9qmZhhZx88wLHs6DL/?lang=pt&format=pdf> Acesso em: 07 fev. 2022.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de Fósforo em Solos de Argila de Baixa Atividade. **Bragantia**, v. 62, n. 1, p. 113–118, 23 jan. 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/brag/a/jwcdxrXL47LWjwDCbKXQtZn/?lang=pt&format=pdf> Acesso em: 21 dez. 2021.

VINHAL-FREITAS, I. C. et al. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. **Agropecuária Técnica**, v. 31, n. 2, p. 153–163, 2010. Disponível em: <https://periodicos3.ufpb.br/index.php/at/article/view/4516/4637> Acesso em: 08 jan. 2022.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of The Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31–60, 1963.

WESTERHOFF, P. et al. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 8 abr. 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> Acesso em: 29 jan. 2022.

WONG.C; Y. S. SZETO; W. H. CHEUNG; G. MCKAY (2008). **Efeito da temperatura, tamanho das partículas e de acetilação percentual na adsorção de corantes ácidos em quitosana**, 14(1), 11-20. Disponível em: <https://doi:10.1007/s10450-007-9041-5>. Acesso em: 20 jul. 2022.

ZANELLA, Odivan. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl 2: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre. 2012.

ZAPPAROLI, I. D.; DA CAMARA, M. R. G.; BECK, C. **Medidas Mitigadoras para a Indústria de Fármacos Comarca de Londrina - PR, Brasil: Impacto Ambiental do Despejo de Resíduos em Corpos Hídricos**. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production . **Anais...**São Paulo: 2011. Acesso em: 11 fev. 2022.